

**ZUR ANWENDUNG DER ABSORPTIONSMESSUNG
VON ULTRASCHALLRAUSCHEN IN GASGEMISCHEN
BEI DER BESTIMMUNG VON ATEMLUFTANTEILEN**

Absorptionsprinzip angegeben von W. D. KEIDEL 1950

von

Peter Hindenberg

aus

Nürnberg

1970

1070W203



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Aus dem I. Physiologischen Institut
der Universität Erlangen-Nürnberg
Direktor: Professor Dr. W. D. Keidel

**ZUR ANWENDUNG DER ABSORPTIONSMESSUNG
VON ULTRASCHALLRAUSCHEN IN GASGEMISCHEN
BEI DER BESTIMMUNG VON ATEMLUFTANTEILEN**

Absorptionsprinzip angegeben von W. D. KEIDEL 1950

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Medizinischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

vorgelegt

von

Peter Hindenberg

aus

Nürnberg

Gedruckt mit Erlaubnis der Medizinischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg



Dekan: Professor Dr. H. V a l e n t i n

Referent: Priv.-Doz. Dr. K.-H. P l a t t i g

Correferent: Professor Dr. W. D. K e i d e l

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Juli 1970

In tiefer Dankbarkeit
m e i n e n E l t e r n
gewidmet

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich

Herrn Prof. Dr. W. D. K e i d e l ,
der ihren Fortgang mit seinem Rat und seiner Hilfe
begleitete.

Unterstützung fand ich auch in der Diskussion der
Problematik mit Herrn Priv.-Doz. Dr. K.-H. P l a t t i g
und Herrn Dipl.-Phys. S. K a l l e r t .

Ihnen und meinen übrigen akademischen Lehrern bleibe ich
dankbar verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Problemstellung	1
2. Das Ultraschallfeld	2
2.1. Ultraschallerzeugung	
2.1.1. Wandler, die mechanische Energie umformen	
2.1.2. Wandler, die elektrische Energie verwenden	
2.1.2.1. Magnetostriktive Wandler	
2.1.2.2. Piezoelektrische Wandler	
2.1.2.3. Elektrostriktive Wandler	
2.1.2.4. Elektromagnetische Wandler	
2.1.2.4.1. St. CLAIR-Wandler	
2.1.2.4.2. Induktive Wandler nach H. KUTTRUFF und P. WILLE	
2.1.2.5. Elektrostatische (kapazitative) Wandler mit festem Dielektrikum (SELLsche Wandler)	
2.2. Das abgestrahlte Feld	
2.2.1. Die Energieverteilung vor einer kreisförmigen strahlenden Fläche (Kolbenstrahler) längs der Mittelnormalen x	
2.2.2. Energieverteilung vor einem Kolbenstrahler außerhalb der Mittelnormalen	
2.3. Ultraschallmessung	
2.3.1. Methoden	
2.3.1.1. Interferometerprinzip	
2.3.1.2. Direkte Messung im freien Schallfeld	
2.3.1.3. Messung mit diskontinuierlichem Schall (Puls-Methode)	
2.3.1.4. Nachhall-Methode	
2.3.1.5. Resonanz-Methode	
2.3.2. Detektoren	
2.3.2.1. Detektoren, die mechanische Effekte ausnützen	
2.3.2.2. Detektoren, die thermische Effekte verarbeiten	
2.3.2.3. Detektoren, die optische Effekte verwenden	
2.3.2.4. Detektoren, die elektrische Effekte ausnützen	

3. Schallabsorption und -dispersion	15
3.1. "Klassische" Theorie der Schallausbreitung	
3.2. "Molekulare Schallabsorption und -dispersion"	
4. Experimentelle Ergebnisse aus der Literatur	19
4.1. Reingase	
4.2. Gasmischungen	
4.2.1. Gase mit relativ großen Relaxationszeiten als Grundgase	
4.2.2. Drei- oder mehratomige Gase mit relativ kurzen Relaxationszeiten als Grundgase	
5. Meßmethodik	24
5.1. Das Verhalten der Absorption von Mischungen aus O_2 , CO_2 und N_2O	
5.2. Messungen bei konstanten Frequenzen	
5.2.1. Forderungen für die Lage der Meßfrequenz	
5.2.2. Schwierigkeiten bei Messungen mit konstanten Frequenzen durch die Ausbildung von stehenden Schallfeldern	
5.2.3. Messung mit pulsfrequenzmodulierten Signalen	
5.3. Messungen mit Ultraschallrauschen	
5.3.1. Beim Ultraschallrauschen entsteht kein stehendes Feld	
5.3.2. Festlegung der geeigneten Bandbreiten	
5.3.3. Bestimmung von Dreikomponentengemischen	
5.3.3.1. Bestimmung des Gemisches aus der Lage seines Absorptionsmaximums	
5.3.3.2. Bestimmung des Dreiergemisches durch die Messung zweier Zweikomponentenmischungen	
6. Apparatur und Meßverfahren	33
6.1. Apparatur	
6.1.1. Meßkammer	
6.1.2. Erzeugung des Sendersignals	

6.1.3. Verarbeitung des Empfängersignals	
6.1.4. Gasaufbereitung	
6.1.4.1. Herkunft der Gase	
6.1.4.2. Herstellung der Gasmischung	
6.1.4.3. Trocknung der Gase	
6.1.4.4. CO ₂ -Absorber	
6.1.4.5. Pumpensystem	
6.2. Meßverfahren	
6.2.1. "Stationäre" Messung und Auswertung	
6.2.2. Fortlaufende Messung	
7. Ergebnisse	40
7.1. "Stationäre" Messungen	
7.1.1. Messungen ohne CO ₂ -Absorber	
7.1.1.1. Zweikomponenten-Mischungen	
7.1.1.2. Dreikomponenten-Mischungen	
7.1.2. Messungen mit CO ₂ -Absorber	
7.2. Fortlaufende Messungen (ohne KOH)	
8. Diskussion	45
8.1. Zweikomponenten-Mischungen	
8.2. Dreikomponenten-Mischungen	
9. Zusammenfassung	48
Literaturverzeichnis	49
Lebenslauf	

1. Problemstellung

Quantitative Fragestellungen des menschlichen oder tierischen Gasstoffwechsels machen es oft nötig, den Gehalt der Atemluft an O_2 und CO_2 neben N_2 nicht nur summarisch zu erfassen, sondern die zeitliche Änderung der Gaskonzentrationen mit möglichst guter Auflösung zu ermitteln. Für die Messung der In- und Exhalation gasförmiger Anästhetika besteht etwa für eine direkte Überwachung von Narkosen das analoge Problem: das der gleichzeitigen Bestimmung mehrerer Komponenten eines Gasgemisches und ihrer Änderungen mit ausreichender zeitlicher Auflösung.

Die klassischen Bestimmungsmöglichkeiten mittels Probenentnahmen, also von stationären Konzentrationen, wie sie J. S. HALDANE (F2, H1) und andere (H9, K16, L8) vorgeschlagen haben, erfüllen diese Anforderungen naturgemäß nicht. Erste fortlaufende Messungen von CO_2 unternahm H. REIN (R3, R4) mit der Hitzdrahtmethode. Bessere Ergebnisse erbringen Methoden, die die Ermittlung des Infrarotspektrums (F5, L3, L10, P9) und des Massenspektrums (A9, A10, M3, M4, S18, T7) sowie der Schallgeschwindigkeit oder der Schallabsorption als Meßprinzip benutzen.

U. a. haben A. FAULCONER, Jr. und R. W. RIDLEY (F1, hier auch ältere Literatur), L. MOLYNEUX (M13), F. D. STOTT (S20), J. E. WILSON (W8) zu Anästhesiezwecken die Änderung der Schallgeschwindigkeit in Gasgemischen als Funktion der Gaskonzentrationen zur fortlaufenden Registrierung von gasförmigen Anteilen der Atemluft benutzt.

W. D. KEIDEL (K1, K2, K3) hat vorgeschlagen, die Schallabsorption in einem Ultraschallfeld zur Messung des CO_2 -Partialdrucks heranzuziehen. Sein Schüler D. PFEIFFER (P8) konnte mit dieser Methode CO_2 in ein- bis achtprozentigen Mischungen mit Luft auf etwa $1/4$ Vol% genau mit einer absoluten Einstellzeit von 15 msec bei einer sprunghaften Änderung der Konzentration des Gemisches in der Meßkammer bestimmen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Ultraschallabsorptionsmethode nach W. D. KEIDEL so zu modifizieren, daß mehrere Gasanteile gleichzeitig erfaßt werden können. Als drittes Gas neben O_2 und CO_2 wurde N_2O gewählt, weil es als Narkosegas verbreitet und als Versuchsgas leicht zu handhaben ist, wie umfangreiche Literaturangaben belegen (s. u.).

Zunächst wird ein Überblick gegeben über die Möglichkeiten, Ultraschall zu erzeugen und die Parameter des Ultraschallfeldes experimentell und mathematisch zu ermitteln. Nach kurzer Diskussion der theoretischen Grundlagen von Schallabsorption und -dispersion werden Meßergebnisse aus der Literatur zusammengestellt. Diese erstrecken sich auf die Gase O_2 , N_2 , CO_2 , N_2O , Diäthyläther, Chloroform und auf einige Gasgemische aus diesen; sie bestimmen die Anforderungen, die an die zu entwickelnde Meßmethodik gestellt werden müssen.

2. Das Ultraschallfeld

2.1. Ultraschallerzeugung

2.1.1. Wandler, die mechanische Energie umformen

Bei den mechanischen Wandlern sind die Sirenen, bei denen ein kontinuierlicher Preßluftstrom durch eine rotierende Lochscheibe unterbrochen wird, von den Pfeifen zu trennen. Hier lösen sich Wirbel an einer angeblasenen Ringschneide ab (GALTON-Pfeife, G1), bilden sich Schockwellen hinter einer Düse (HARTMANN-Pfeife, H8) und werden jeweils in einem Resonator verstärkt, oder es entstehen in einem tangential angeblasenen Zylinderhohlraum Wirbel, die axial austreten können (Wirbelpfeife, C1, V2).

2.1.2. Wandler, die elektrische Energie verwenden

2.1.2.1. Magnetostriktive Wandler

Ein ferromagnetisches Material erfährt in einem Feld paralleler magnetischer Kraftlinien eine stoffabhängige Verlängerung oder Verkürzung, die von der Richtung des Magnetfeldes unab-

hängig ist. Entdeckt wurde diese Erscheinung der Magnetostriktion von J. P. JOULE (J1).

Im magnetostruktiven Wandler wird das ferromagnetische Kernstück einem magnetischen HF-Wechselfeld ausgesetzt und dadurch zu Längen- und Dickenschwingungen der doppelten Frequenz angeregt.

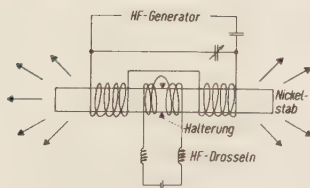


Abb. 1:
Prinzipieller Aufbau eines
magnetostruktiven Wandlers

In praxi wird ein weiteres starkes konstantes Magnetfeld überlagert; der Schwinger strahlt dann die anregende Frequenz ab. Er arbeitet aber nur im Bereich der Eigen- und der Oberschwingungen mit einem annehmbaren Wirkungsgrad.

2.1.2.2. Piezoelektrische Wandler

Bestimmte Kristalle zeigen eine elektrische Polarisation an ihren Endflächen, wenn sie mechanischem Druck ausgesetzt werden, und unterliegen andererseits in einem elektrischen Feld mechanischen Verformungen, Eigenschaften, die seit der Entdeckung durch J. und P. CURIE (C6, C7) als piezoelektrisches Verhalten bezeichnet werden.

Der wichtigste Vertreter dieser Stoffgruppe ist der mechanisch stabilste: kristalliner Quarz. Eine anschauliche Modellvorstellung des Piezoeffekts beim Quarz hat A. MEISSNER (M5, M6) gegeben.

Zur Abstrahlung von Longitudinalwellen wird der Quarzkristall senkrecht zu einer seiner piezoelektrischen Achsen geschnitten (90° - oder x-Schnitt) und beide so entstehenden Stirnflächen mit einer leitenden Schicht bedampft, um ein elektrisches Wechselfeld anlegen zu können. Bei Anregung der "Grundschwingung" entspricht die halbe Wellenlänge gerade der Dicke des Quarzes.

$$d = \frac{\lambda}{2} ; f = \frac{c}{\lambda} = \frac{1}{2d} \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}} = \frac{288000}{d} [\text{Hz}] \quad (\text{nach A11})$$

d (in cm) Dicke; λ Wellenlänge im Quarz; f Frequenz;

c Schallgeschwindigkeit im Quarz; ρ Dichte;

c_{11} Elastizitätsmodul in der x-Achse

Sollen besonders ebene Wellen abgestrahlt werden, so wird der Schnitt in $+71^{\circ}32'$ zur z-Achse gelegt (71° -Schnitt; B20, G7, S21, S22). In dieser Richtung ist der Elastizitätsmodul am kleinsten, der Quarz wirkt als Kolbenstrahler.

2.1.2.3. Elektrostriktive Wandler

Bei der Erscheinung der Elektrostriktion (F4) ändert sich, im Gegensatz zum piezoelektrischen Effekt, die Deformation x des Materials mit dem Quadrat des angelegten elektrischen Feldes (wie bei der Magnetostriktion); bei Anlegung eines Wechselfeldes schwingt der Wandler mit doppelt so großer Frequenz.

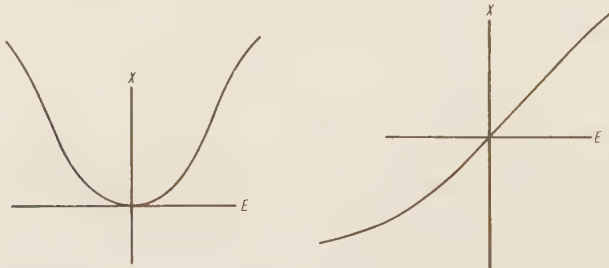


Abb. 2: Elektrostriktives (li.) und piezoelektrisches (re.) Verhalten. Abhängigkeit der Deformation x vom elektrischen Feld E (nach F4)

Der für akustische Zwecke wichtigste Vertreter ist Bariumtitanat, ein keramisches Material, dessen Oberfläche in jeder beliebigen Form gestaltet werden kann. Es gehört außerdem zu den ferroelektrischen Stoffen, die in bestimmten Temperaturbereichen bei Änderungen eines angelegten elektrischen Feldes Hysteresis-Erscheinungen zeigen (F4), ähnlich den ferromagnetischen Materialien in einem Magnetfeld.

Wird Bariumtitanat (D6, D7) einem starken konstanten elektrischen Feld ausgesetzt, so führt es wie ein piezoelektrischer Stoff mechanische Schwingungen im Rhythmus einer angelegten Wechselspannung aus. Ohne dieses Feld schwingt es mit doppelter Frequenz und kleinerer Amplitude (wie die magnetostriktiven Wandler auch). In Verbindung mit anderen Wandler-Systemen kann ersteres zur Verzerrung übertragener Signale führen.

Die umständliche Vorpolarisierung läßt sich nach A. BARONE (B6) vermeiden, wenn bei einer kritischen Umwandlungstemperatur (ca. 120°C) ein Feld von 2000 V/cm angelegt und während der Abkühlung beibehalten wird. Dann bleibt eine Restpolarisation zurück, und das Bariumtitanat kann wie ein Quarz ohne Polarisationsfeld, jedoch mit 100mal größerem Effekt, benutzt werden. Beide strahlen bevorzugt ihre Grund- und deren Oberschwingungen ab. Zur Erzeugung von weißem Ultraschallrauschen wären sie also ungeeignet.

2.1.2.4. Elektromagnetische Wandler

2.1.2.4.1. St. CLAIR-Wandler (C2)

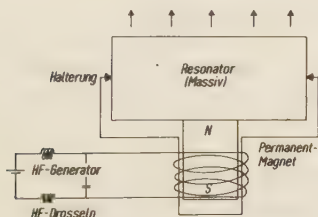


Abb. 3:
Prinzipieller Aufbau
eines St. CLAIR-Wandlers

Wie bei einem dynamischen Lautsprecher wird durch einen Elektromagneten, dessen Induktionsstrom ein HF-Feld überlagert ist, ein Permanentmagnet wechselnd angezogen und zur Anregung der Schwingung im massiven Resonator benutzt. Die Dämpfung des Systems ist gering, weshalb meist Eigenanregung verwendet wird. Es können auch nur die Resonanzfrequenz oder deren Oberschwingungen abgestrahlt werden.

2.1.2.4.2. Induktive Wandler nach H. KUTTRUFF und P. WILLE (K28)

Auf ein Bündel aus antiparallelen Permanentmagneten wird eine flache einlagige Spule mäanderförmig mit einer der jeweiligen Polung des darunterliegenden Permanentmagneten entsprechenden Verlaufsrichtung aufgebracht. Über dieses System wird eine Kupferfolie gespannt. Eine angelegte Wechselspannung induziert ein magnetisches Wechselfeld, das die Membran, die quasi der Sekundärwicklung eines Transformators entspricht, flächenhaft zum Schwingen anregt und zur Abstrahlung eines gleichmäßigen Schallfeldes führt (Kolbenstrahler). Die Autoren geben eine Bandbreite von 5 - 250 kHz für diesen Wandler an.

• und x

Verlaufsrichtung
der Wicklung,
in der Folie des
induzierten
Wirbelstroms

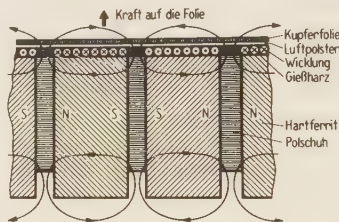


Abb. 4: Aufbau eines induktiven Wandler (nach K28)

2.1.2.5. Elektrostatische (kapazitative) Wandler mit festem Dielektrikum (SELLsche Wandler; H22, K25, K26, K28, M10, M11, S3, S4, S6, S7)

Über eine massive metallene Gegenelektrode wird eine dünne Kunststoffolie gespannt, die auf der Außenseite leitend beschichtet ist. Wird nun an dieses System eine Polarisationsspannung gelegt, so führt eine zusätzliche Wechselspannung zur Abstrahlung des entsprechenden Schallfeldes, mit recht gleichmäßiger Amplitude über der ganzen Membran (Kolbenstrahler).

Die Form der Gegenelektrode kann beliebig gewählt werden, je nach den gewünschten Effekten. Ihre Oberfläche ist entweder mit einem Sandstrahlgebläse aufgeraut oder poliert und

eventuell mit Bohrungen oder Fräsungen versehen, je nach dem verlangten Frequenzbereich.

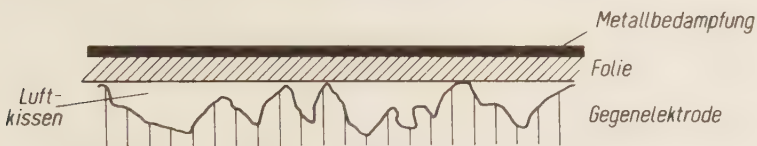


Abb. 5: Querschnitt durch Folie und Gegenelektrode, stark vergrößert

An diese verschiedenartig bearbeitete Metallfläche wird die Folie durch die angelegte Gleichspannung angepreßt, so daß viele mehr oder weniger kleine Luftkissen zwischen ihr und der Gegenelektrode entstehen, die im Rhythmus der überlagerten Wechselspannung schwingen (Abb. 5). Ihre Größe bestimmt, in welchem Bereich zwischen einigen Hz und einem MHz das Frequenzband liegt, bei dem der jeweilige Wandler eine in etwa gleiche Impedanz aufweist. Die zu erwartende Resonanz-

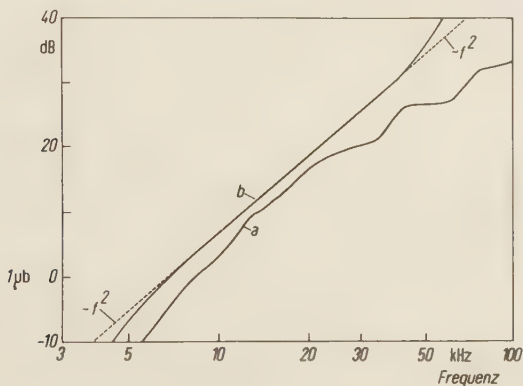


Abb. 6: Abgestrahlte Intensität verschiedener SELLwandler, zum Vergleich umgerechnet auf 90mm Membrandurchmesser.
a Mikrophon, 13mm Durchmesser, Styroflexmembran;
b Sender, 84mm Durchmesser, Kondensatorpapiermembran (nach K26)

Frequenz, die dieses Band nach oben abschließt, läßt sich nach E. MEYER und G. SESSLER (M11) wie folgt abschätzen:

$$f_R = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{p_0}{dM}} \quad [\text{Hz}]$$

d Dicke des Luftpolsters (in 10^{-4} cm)
M Masse der Membran (in 10^{-3} g/cm^2)
 p_0 Atmosphärendruck (in atm)

2.2. Das abgestrahlte Feld

2.2.1. Die Energieverteilung vor einer kreisförmigen strahlenden Fläche (Kolbenstrahler) längs der Mittelnormalen x

In Entfernungen x, die groß sind gegen den Membrandurchmesser $2r$, kommen alle Elementarwellen, die von der strahlenden Fläche ausgehen, in Phase an. In dieser "FRAUNHOFERSchen Region" nimmt die Intensität nur proportional dem Entfernungsquadrat ab. Im Nahbereich, der "FRESNELschen Region", kommt es zu Interferenzen, die Intensität weist, abhängig vom Ort x, Minima und Maxima auf. Die Lage der Grenze zwischen beiden Gebieten hängt vom Verhältnis des Membrandurchmessers zur Wellenlänge ab. Ist $2r/\lambda \leq 1$, so fehlt die "FRESNELsche Region" ganz, ist $2r/\lambda > 1$, so nimmt ihre Ausdehnung mit wachsendem Quotienten zu.

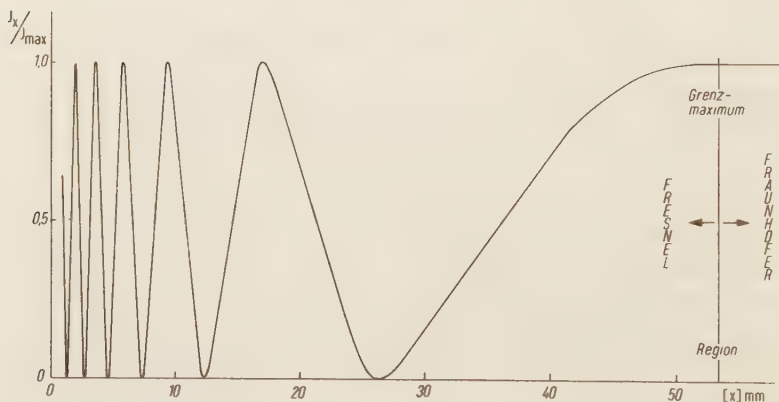


Abb. 7: Axiale Verteilung der Intensität vor dem in den Versuchen verwendeten Wandler ($2r=15\text{mm}$; $\lambda=1,05\text{mm}$)

Nach H. BACKHAUS und F. TRENDELENBURG (B4) läßt sich bei Kolbenstrahlern für den Sonderfall der Normalen auf den Mittelpunkt des kreisförmigen Wandlers das Schallfeld vor diesem nach folgender Formel berechnen:

$$\frac{J_x}{J_{\max}} = \sin^2 \left\{ \frac{k}{2} \left[(r^2 + x^2)^{\frac{1}{2}} - x \right] \right\}$$

I Intensität; $k = 2\pi/\lambda$; λ Wellenlänge; r Membranradius;
 x Abstand vom Strahler auf der Mittelnormalen (x -Achse)

Aufgelöst nach den Minima und Maxima ergibt sich:

Minima: $\frac{J_x}{J_{\min}} = 0$; $\sin^2 \alpha = 0$ für $\alpha = n \cdot \pi$; $n = 1, 2, 3 \dots$

$$x_{\min} = \frac{r^2 - n^2 \lambda^2}{2n\lambda}; \quad x_{\min} = \frac{r^2 \lambda^2 - n^2}{2n/\lambda}$$

Es gibt eine endliche Zahl von Minima, da $n \leq r/\lambda$ sein muß.

Maxima: $\frac{J_x}{J_{\max}} = 1$; $\sin^2 \alpha = 1$ für $\alpha = \frac{2n-1}{2} \pi$; $n = 1, 2, 3 \dots$

$$x_{\max} = \frac{4r^2 - (2n-1)^2 \lambda^2}{4(2n-1)\lambda}; \quad x_{\max} = \frac{4r^2 \lambda^2 - (2n-1)^2}{4(2n-1)/\lambda}$$

Auch hier gibt es nur eine endliche Anzahl von Maxima, da $(2n-1) \leq 2r/\lambda$ sein muß. Das am weitesten vom Strahler entfernte Maximum, von dem ab der kontinuierliche Intensitätsabfall, die "FRAUNHOFERsche Region", beginnt, ergibt sich für $n=1$;

$$x_{\text{Grenzmax}} = \frac{4r^2 - \lambda^2}{4\lambda} \quad \text{mit } z = \frac{x}{2r}$$

$$z_{\text{Grenzmax}} = r/\lambda - \lambda/8r$$

Experimentell wurden die Strahlungsverhältnisse längs der Mittelnormalen u. a. von H. BORN (B12) nachgeprüft.

2.2.2. Energieverteilung vor einem Kolbenstrahler außerhalb der Mittelnormalen

Berechnungen der Richtcharakteristik, d. h. des Geschwindigkeitspotentials eines kreisförmigen Kolbenstrahlers in einer unendlich ausgedehnten starren Wand außerhalb einer Kugel vom Membranradius unternahm H. BACKHAUS (B3) und stützte sie durch entsprechende experimentelle Untersuchungen.

Weitere Berechnungen über die Intensitätsverteilung in der Nähe der x-Achse stellten A. O. WILLIAMS, Jr. und L. A. LABAW (L1, W5, W6, W7) an. Aufnahmen von den Schallfeldern in der "FRESNELschen Region" mit ihren Intensitätsminima und -maxima mittels der "Schlierenmethode" machten E. HIEDEMANN und K. OSTERHAMMEL (H20, O2).

2.3. Ultraschallmessung

2.3.1. Methoden

2.3.1.1. Interferometerprinzip (nach G. W. PIERCE, P16)

Zwischen einem Sender und einem beweglichen Reflektor (P16) oder zwischen Sender und Empfänger (G2, G3, G4) wird ein stehendes Ultraschallfeld aufgebaut. Die Größe und der Abstand der einzelnen Maxima und Knotenstellen läßt Rückschlüsse auf Absorption und Dispersion zu. Theoretische Überlegungen hierzu finden sich bei J. C. HUBBARD (H25, H26) und anderen*). Die erzielbaren Genauigkeiten in Gasen betrugen bei Messungen der Wellenlänge 0,1% (C5), der Schallgeschwindigkeit 0,1% (E3, C4), der Absorption besser als 2% (H13).

Eine Interferometerabwandlung mit festen Reflektorabständen, bei der über die Resonanzfrequenzen die Schallgeschwindigkeit bestimmt wird, haben D. BENDER (B7) und andere (H16, H29, M2, Q1) angegeben (Fehler etwa 0,2%; B7). Theoretische Erwägungen hierzu finden sich bei F. E. BORGNIS (B11).

2.3.1.2. Direkte Messung im freien Schallfeld

In einem sich frei ausbreitenden Schallfeld wird direkt an mehreren Stellen die Intensität gemessen und daraus die Absorption bestimmt. Störende Effekte können hierbei im Interferenzgebiet vor dem Strahler, der "FRESNELschen Region", auftreten. Reflexionen an Wänden sind zu vermeiden durch absorbierendes Material (S2), Schallblenden (L4), solche an Mikrofonen durch deren Kleinheit (sondenartiger Bau), Oberflächengestaltung und Halterung (B6, T11).

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, schalten V. O. KNUDSEN u. a. apparativ bedingte Einflüsse durch Strahler, Wände und

*) (A3, B15, G7, G8, H17, R6, S19)

Mikrophon durch Vergleich zweier gleichgestalteter, verschiedenen großer Kammern (K19, K20) oder durch Vergleich mit einem Gas aus, das im gewünschten Frequenzbereich nur klassische Absorption zeigt, z. B. Stickstoff oder Argon*). Die Genauigkeit dieser Absorptionsmessungen ist ca. 10% (K23). Neuere Messungen im freien Schallfeld stammen von F. A. ANGONA (A5, A6) und F. D. SHIELDS (L6, L7, S12, S13, S14):

In einem Rohr von etwa 1,5 cm Durchmesser, dessen Enden jeweils von einem Konus aus schallabsorbierendem Material abgeschlossen werden, sitzt ein verschiebbarer Bändchenlautsprecher und seitlich am Rohr ein ortsfestes Mikrophon. Es wird mit Hörschall und niederen Drucken gearbeitet; Maximalfehler für Messungen der Absorption 2% (A6), der Schallgeschwindigkeit ca. 0,1% (L7).

2.3.1.3. Messung mit diskontinuierlichem Schall (Puls-Methode, P4)

Eine Reihe der Schwierigkeiten bei Messungen im stehenden oder freien Schallfeld läßt sich umgehen, wenn der Sender nicht mehr kontinuierlich, sondern pulsfrequenzmoduliert strahlt. Dabei werden die Impulse z. B. eines Gauß-Generators mit der entsprechenden Hochfrequenz gefüllt (mindestens 30π lange Züge nach J. R. PELLAM und J. K. GALT, P4). Entsprechend den Ein- und Zweikristallinterferometern werden diese Impulse dann über einen Reflektor vom Sender oder direkt von einem Empfänger aufgenommen. Stehende Wellen lassen sich durch geeignete Wahl von Impuls- und Intervalllänge je nach Medium völlig vermeiden, da jeder Wellenzug nach entsprechender Laufzeit durch Absorption unmeßbar kleine Amplituden erhält.

Aus der Abschwächung des Empfangssignals kann direkt auf die Absorption pro Weglänge geschlossen werden; die Dispersion kann über die Laufzeiten bei den einzelnen Frequenzen ermittelt werden. Angegeben haben diese Methode J. R. PELLAM und J. K. GALT (P4) für Flüssigkeiten; in diesen liegt die erzielbare

*) N₂ (K23); Ar (B5, B19, E1, F8, F10, K14, P3)

Genauigkeit bei 0,05% für Schallgeschwindigkeitsmessungen (P4) und bei 2% für Absorptionsmessungen (A4). Theoretische Überlegungen zu dieser Methode stellte H. J. Mc SKININ (S16, S17) an. Auch in Gasen haben eine Reihe von Autoren*) mit ihr, vor allem im MHz-Bereich, gemessen; für die Absorption war der Fehler kleiner als 1,5% (T3), für die Schallgeschwindigkeit etwa 0,4% (Y1).

2.3.1.4. Nachhall-Methode

Ein Hohlraum, gefüllt mit dem zu untersuchenden Medium, wird mit beliebiger Frequenz zum Schwingen angeregt, die Anregung gestoppt und der zeitliche Abfall der Schwingung gemessen. Dieser hängt direkt von der Größe der Absorption ab. Erste Nachhallmessungen zur Bestimmung der Absorption stammen von E. MEYER (M9), der so die Luftabsorption in Laborräumen gemessen hat. Wieder aufgegriffen hat diese Meßmethode V. O. KNUDSEN (K19, K20), der kleinere Systeme verwandte und Fremdeinflüsse der Wände etc. durch Vergleichsmessungen in Kammern anderer Größe ausschaltete. Neuere Messungen stammen von E. J. EVANS und E. N. BAZLEY (E8) und C. M. HARRIS (H6, H7).

2.3.1.5. Resonanz-Methode

In einem zylindrischen Hohlkörper wird das zu untersuchende Medium zum Schwingen angeregt, und die Resonanzfrequenzen werden für Schallgeschwindigkeitsmessungen bestimmt (G5, T5, T6).

Aus der mit wachsender Dämpfung zunehmenden Breite der Resonanzstellen hat H. OBERST (O1) bei Versuchen mit KUNDTschen Rohren erstmals auf die Absorption des entsprechenden Gases geschlossen (Genauigkeit ca. 5%). Er hat dazu die Halbwertsbreiten der am Mikrophon zu messenden maximalen Schalldrucke beim Durchlaufen des Frequenzbandes bestimmt. Mit einer ähnlichen Apparatur hat H. KNÖTZEL (K17, K18) gearbeitet, mit einer Genauigkeit für die Absorptionswerte von 2% (K17). Die Theorie

*) (E1, F10, H21, H22, P1, P3, T3, W4, W9, Y1)

dieser Methode hat L. FRITSCHÉ (F8, F9) ausgearbeitet. Bei weiteren Messungen in neuerer Zeit (B5, H23, K14, P2) wurde für die Schallgeschwindigkeit eine Genauigkeit von 0,3 bis 0,7% (H23) erzielt.

Mit Hilfe der Variation des Druckes anstelle der Frequenz hat die Gruppe um M. C. HENDERSON (C3, H10, H11, H12, H15) Messungen unternommen, die zugehörige Theorie haben M. C. HENDERSON und J. G. DONNELLY (H12) entwickelt.

2.3.2. Detektoren

2.3.2.1. Detektoren, die mechanische Effekte ausnützen

Trifft ein Schallbündel auf eine Trennfläche zweier Medien verschiedener elastischer Eigenschaften, so wirkt durch den Strahldruck eine Kraft auf diese ein (H18).

Gemessen wird diese Kraft mit Zweipunktpendeln, Drehpendeln oder Waagen. Anwendbar sind diese Detektoren bei der direkten Messung im freien Schallfeld bei Gasen (P10) und vor allem bei Flüssigkeiten (F6, H24), Genauigkeit bei letzteren etwa maximal 5-10% (M1).

2.3.2.2. Detektoren, die thermische Effekte verarbeiten

Ein dünner, erhitzter Nickel- oder Platindraht oder ein Thermoelement, parallel zur Wellenfront in einem Schallfeld, verändert seinen Widerstand direkt proportional der Geschwindigkeitsamplitude. Mit Hitzdrahtinstrumenten haben H. MÜLLER und T. KRAEFFT (M14) und andere (B20, M2, M12, R2) Dispersions- und Absorptionsmessungen in Gasen bei Frequenzen von 40 bis 2000 kHz vorgenommen, Genauigkeit bei Wellenlängenmessungen 0,4-1%, bei Absorptionsmessungen 1% (M2).

2.3.2.3. Detektoren, die optische Effekte verwenden

Wird ein paralleles Schallbündel senkrecht von parallelem Licht durchsetzt, so wirkt es auf letzteres ähnlich einem Gitter. Entdeckt wurde diese Erscheinung von P. DEBYE und F. SEARS (D5) sowie R. LUCAS und P. BIQUARD (L9) unabhängig

voneinander, nachdem bereits 1866 A. TÖPLER (T8, T9, T10) Schallfelder mit Hilfe der Schlierenmethode sichtbar gemacht hatte und E. P. TAWIL (T1, T2) die Änderung des Brechungsindex im Schallfeld zu Messungen im Ultraschallgebiet benutzte.

Die Wellenlänge und somit die Schallgeschwindigkeit kann nach CH. BACHEM, E. HIEDEMANN und H. h. ASBACH (B2) im stehenden Schallfeld bestimmt werden durch Verschieben des Schallfeldes bis die Abbildungen der Lichtquelle auf dem Schirm sich mit denen der Ausgangsstellung decken. Nach CH. BACHEM (B1) läßt sich gleiches auch im fortschreitenden Schallfeld mittels stroboskopischer Beleuchtung erzielen.

Auf den Absorptionskoeffizienten haben P. DEBYE (D4) und andere (D1, D2, D3, G6, S8, S9) bei der Durchschallung von Flüssigkeiten aus der Änderung der Intensität der Beugungsmaxima der ersten, bzw. der ersten und nullten Ordnung geschlossen. Die erzielte Meßgenauigkeit betrug 2% (G6). Ähnliche Messungen in Gasen haben O. PETERSEN (P6, theoretische Überlegungen), H. H. KELLER (K4) und H. BÜMMEL (B9, B10) vorgenommen. Letzterer hat bei der Bestimmung von Schallgeschwindigkeiten mit einem Fehler von ca. 0,2% gearbeitet (B9).

2.3.2.4. Detektoren, die elektrische Effekte ausnützen

Die meisten elektrischen Wandler, die oben als Sender aufgeführt wurden, können auch reversibel als Detektoren verwendet werden. Hierbei lassen sich Mikrophone mit einer Ansprechbarkeit über breitere Frequenzbänder vor allem als Kondensatormikrophone nach H. SELL (S6) ausführen. Aber auch piezoelektrische und elektrostriktive Wandler werden unterhalb der Resonanzfrequenz als Sonden in größeren Frequenzbereichen verwendet.

3. Schallabsorption und -dispersion (K11, K12, M8)

In einem gasförmigen Medium hängen Absorption der Energie einer Schallwelle und ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit in charakteristischer Weise von ihrer Frequenz ab.

3.1. "Klassische" Theorie der Schallausbreitung

Im Bereich von hinreichend kleinen Frequenzen lassen sich Absorption und Dispersion durch Ausgleichs- und Transporterscheinungen beschreiben. Die entsprechenden Materialkonstanten sind nach H. O. KNESER (K12):

Diffusionskonstante = Materietransport/Konzentrationsgefälle

Wärmeleitungs-konstante = Wärmetransport/Temperaturgefälle

(hinzu kommt der Wärmetransport durch Strahlung, der aber bei der Schallausbreitung keine wesentliche Rolle spielt)

(Schub-)Viskositätskonstante = Impulstransport/Geschwindigkeitsgefälle (senkrecht zur Ausbreitungsrichtung)

Der Gültigkeitsbereich dieser klassischen Theorie der Schallausbreitung wird eingeschränkt durch die Bedingung:

$\omega \bar{\tau} \ll 1$ ω Kreisfrequenz der Schallwelle
 $\bar{\tau}$ mittlere Stoßzeit der Molekularbewegung
 gegeben durch die Einstellzeit eines konstanten Energieflusses.

3.2. "Molekulare Schallabsorption und -dispersion"

Jenseits des oben dargestellten Frequenzbereiches spielt neben den klassischen Ausgleichsphänomenen die Druckviskosität (Impulstransport längs der Ausbreitungsrichtung) eine große Rolle. Als Ursache der von der klassischen Theorie abweichenden Absorption und Dispersion in diesem Gebiet wurde der Übergang von Translationsenergie in innere Energie eines Moleküls und umgekehrt (H19, K7) bei Druckänderungen in Gasen erkannt.

Dieser Vorgang der Energieumformung benötigt bis zum Einstellen eines "Reaktionsgleichgewichts" (H. O. KNESER, K12) eine bestimmte Einstell- oder Relaxationszeit τ .

Klassische und molekulare Schallabsorption und -dispersion überlagern sich additiv. Der relaxationsbedingte Anteil zeigt folgendes Verhalten:

a) Die Schallgeschwindigkeit c ändert sich von einem Wert c_0

für niedrige Frequenzen nach einem Wert $c = c_0(1-\varepsilon)^{-\frac{1}{2}}$ für höhere Frequenzen mit einem Wendepunkt bei $\omega\tau' = (1-\varepsilon)^{-\frac{1}{2}}$ ("Relaxationsbetrag" $\varepsilon = (c_\infty^2 - c_0^2) : c_\infty^2$)

b) Der Absorptionsindex (definiert durch $I_x = I_0 e^{-\mu \frac{x}{\lambda}}$; K10) durchläuft ein Maximum der Größe $\mu_{\max} = \frac{1}{2} \pi \varepsilon (1-\varepsilon)^{-\frac{1}{2}}$ für eben diesen Dispersions-Wendepunkt $\omega\tau'$.

Die "Absorptionsfunktion" lautet:

$$\mu = \alpha \lambda = 2 \mu_{\max} \frac{\omega\tau' / \omega\tau'_{\max}}{1 + (\omega\tau' / \omega\tau'_{\max})^2} \quad (\text{K10, P7})$$

α Absorptionskoeffizient; λ Wellenlänge

Es ergibt sich also eine Glockenkurve mit einer Halbwertsbreite für von etwa 4 Oktaven (K5, K6, K7, K9).

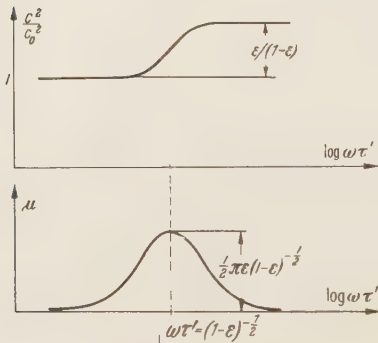


Abb. 8:

Dispersions- und Absorptionsverlauf beim "einfachen Relaxationskörper" (nach K12)

Sowohl Rotations- als auch Schwingungsenergie als die Formen der inneren Energie von Molekülen können ausschließlich quantenhaft aufgenommen und abgegeben werden. Wie lange dieses Energiequant bestehen bleibt, gibt die Verweilzeit τ an, gemessen in Vielfachen Z der mittleren Stoßzeit $\bar{\tau}$.

Verweilzeit und Relaxationszeit liegen etwa in der gleichen Größenordnung und sollen im folgenden gleichgesetzt werden. Genau gilt:

$$\tau' \cdot (1-\varepsilon)^{\frac{1}{2}} = \tau_m = (\tau_p \cdot \tau_v)^{\frac{1}{2}} \approx \tau$$

τ_p und τ_v adiabatische und isotherme Relaxationszeit

Weiterhin gelten die Beziehungen:

$$\omega_{\max} = \frac{1}{\tau}$$

und $\omega\tau = \omega Z \cdot \bar{\tau}$, dafür kann in idealen Gasen gesetzt werden:

$$\omega\tau = Z \cdot q \sqrt{\frac{T}{273}} \cdot \frac{f}{p} \quad (K12)$$

$\omega_{\max}$ Relaxationsfrequenz, für die $\mu = \mu_{\max}$ ist

Z ganze pos. Zahl; T Temperatur in °Kelvin;

q gasabhängige Konstante

Absorption und Dispersion hängen also sowohl von der Frequenz f als auch vom Druck p ab (E4, H27, H28, R2, W1). Sie werden deswegen meist als Funktion von f/p angegeben und experimentell durch die Variation der Frequenz oder des Druckes oder beider ermittelt.

Außerdem sind die Relaxationszeiten temperaturabhängig, da in obige Formel sowohl mit Z als auch mit dem Glied $\sqrt{\frac{T}{273}}$ die Temperatur eingeht, was für O₂ und N₂ von V. O. KNUDSEN (K20) sowie I. G. WINTER und G. L. HILL (W9) und für CO₂ von F. D. SHIELDS (S12) und anderen*) experimentell bestätigt wurde.

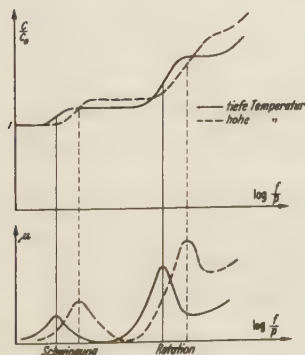


Abb. 9:
Temperaturabhängigkeit
der Relaxationsabsorption
und -dispersion
(qualitativ, nach K12)

*) (E4, E7, H13, I2, I4, K24, O3, P5, P12, W2)

Ein Molekül kann nun, wie oben stets angenommen wurde, ein "einfacher Relaxationskörper" sein, d. h. nur eines angeregten Zustands fähig sein, oder wie in den folgenden Diagrammen für den Absorptions- und Dispersionsverlauf dargestellt, zweier (oder auch weiterer), wie es z. B. K. SCHÄFER (S1) erörterte.

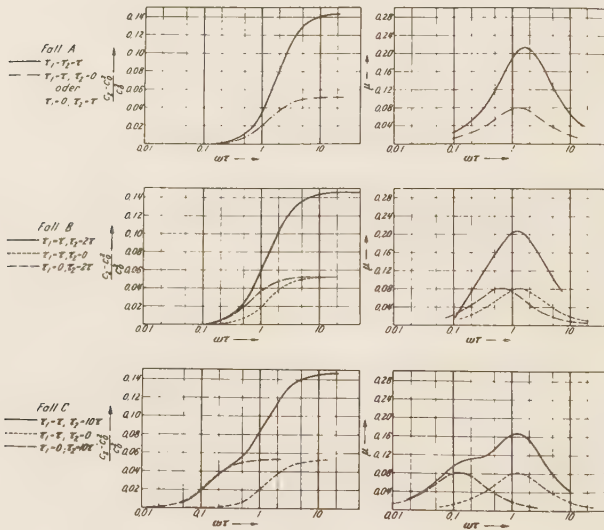


Abb. 10: Absorptions- und Dispersionsverlauf, wenn zwei Relaxationsprozesse mit verschiedenen Relaxationszeiten vorliegen (nach K12)

4. Experimentelle Ergebnisse aus der Literatur

4.1. Reingase

Im folgenden sollen nun die Absorptions- und Dispersionswerte einiger für diese Arbeit interessanter Gase als Ergebnisse der experimentellen Überprüfung der obigen theoretischen Überlegungen aufgeführt werden.

Gas	O ₂	N ₂	CO ₂	N ₂ O	Diäthyl- Äther	Chloro- form
v_0 [m/sec]	316 (H2)	334 (H2)	259 (H2)	263 (H2)	187 (M2)	155,4 (S10)
ρ [g/l]	1,429 (H2)	1,251 (H2)	1,977 (H2)	1,977 (H2)	0,714 (A7)	1,482 (A7)
v/T [$\frac{m}{sec \cdot ^\circ C}$]	0,56 (H2)	0,6 (H2)	0,4 (H2)	0,5 (H2)	0,3 (H2)	0,24 (A7)
f_{osz} [Hz]	50 / 9 (K12 / C3)	10 (K12)	$3,5 \cdot 10^4$ (A6)	$2,1 \cdot 10^5$ (W4)	$5 \cdot 10^5$ (O4)	$2,73 \cdot 10^7$ (S10)
μ_{osz} dimen- sions- los (K10)	$5,6 \cdot 10^{-3}$ (K12)	$0,28 \cdot 10^{-3}$ (K12)	0,254 (A6)	0,306 (W4)	0,4 *)	
f_{rot} [Hz]	$4,6 \cdot 10^{-8}$ (K12)	$3,4 \cdot 10^8$ (K12)				
μ_{rot} dimen- sions- los (K10)	0,275 (K12)	0,275 (K12)				

Tab. 1: Zustandsgrößen der Gase O₂, N₂, CO₂, N₂O,

Diäthyläther, Chloroform für p=1atm;

Meßtemperaturen: H2, K12 bei 0°C; O4 bei 19°C; A7 bei 20°C;

W4 bei 21°C; A6 bei 23°C; S10 bei 30°C; M2 bei 40°C;

*) extrapoliert aus M2 und O4

Als Beispiele für zweiatomige Gase seien $O_2^*)$ und $N_2^{**})$ angeführt, bei ihnen wurde eine Schwingungsrelaxation (f_{osz} und μ_{osz}) im Bereich um 10^1 Hz und eine Rotationsrelaxation (f_{rot} und μ_{rot}) im Bereich um 10^8 Hz gefunden.

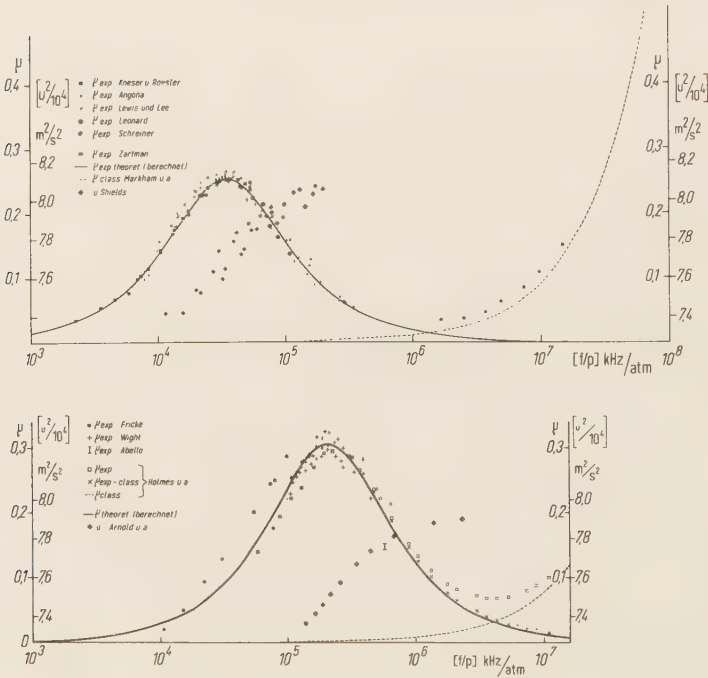


Abb. 11: Absorption und Dispersion in CO_2 (oben) und N_2O (unten)
(nach A2, A6, A8, F7, H22, K14, L5, L6, M1, S5, S12, W4, Z1)

*) O_2 (B19, G3, G4, F10, G3, H4, H11, H23, K7, K9, K13, K18, O1, P1, P2, P3, S2, S7, T3, T4, W9)

**) N_2 (B19, F8, F10, G3, H28, K4, O1, P1, P3, S2, S7, T3, W9, Z1, Z2)

CO_2^+) und N_2O^{++}) sind besondere dreiatomige Gase, bei ihnen liegen alle drei Atome auf einer Geraden. Die dampfförmigen Narkotika Diäthyläther (M2, O4, R1) und Chloroform (F3, R1, S10) stehen stellvertretend für vielatomige Gase.

4.2. Gasmischungen

Bisher wurden stets reine Gase betrachtet, im folgenden sollen die Verhältnisse bei Gasmischungen untersucht und dabei im wesentlichen zwei Mischungstypen diskutiert werden.

4.2.1. Gase mit relativ großen Relaxationszeiten als Grundgase

Werden zu einem zweiatomigen Grundgas, das eine lange Relaxationszeit hat, mehratomige Fremdmolekeln zugesetzt, so führen Molekülzusammenstöße mit einer ganzen Reihe von Fremdmolekeln viel häufiger zur Umwandlung von Schwingungs- und Translationsenergie ineinander, vor allem wenn die Stoßpartner Verbindungen eingehen könnten (E6, M7, W3). Sie verkürzen also die Lebensdauer des einzelnen Quants und verschieben damit die Relaxation in den Bereich höherer Frequenzen. Sehr exakte Versuche wurden z. B. für O_2 mit dem Zusatz H_2O^*) gemacht. Übereinstimmend wurde dabei gefunden, daß die Relaxationsfrequenz mit dem H_2O -Zusatz exponentiell wächst.

Andere Untersuchungen über den Zusatz von CO_2 und N_2O zu N_2 (F7), zu Luft (A2) oder von CO_2 zu O_2 und Luft**) ergaben eine proportionale Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten bei einer festen Frequenz vom Prozentsatz des Zusatzgases, wie bei allen Gaszusätzen mit Ausnahme von H_2O zu O_2 .

⁺) CO_2 (A2, A6, B21, E4, F7, H13, H14, H28, I1, I2, K4, K6, K7, K9, K14, K15, K21, K22, L5, L6, M10, P11, P15, P16, R2, R5, S5, S12, W1).

An CO_2 entdeckte G. W. PIERCE (P16) 1929 das Phänomen der Geschwindigkeitsdispersion im Ultraschallgebiet.

⁺⁺) N_2O (A2, A8, B21, E5, F7, H22, K7, K15, K22, R2, W4)

^{*}) (G3, H3, H4, H5, H7, H11, I3, K8, K13, K18, K20, K23, R7, S2)

^{**}) (A1, H5, H15, I1, K21, R7, S15)

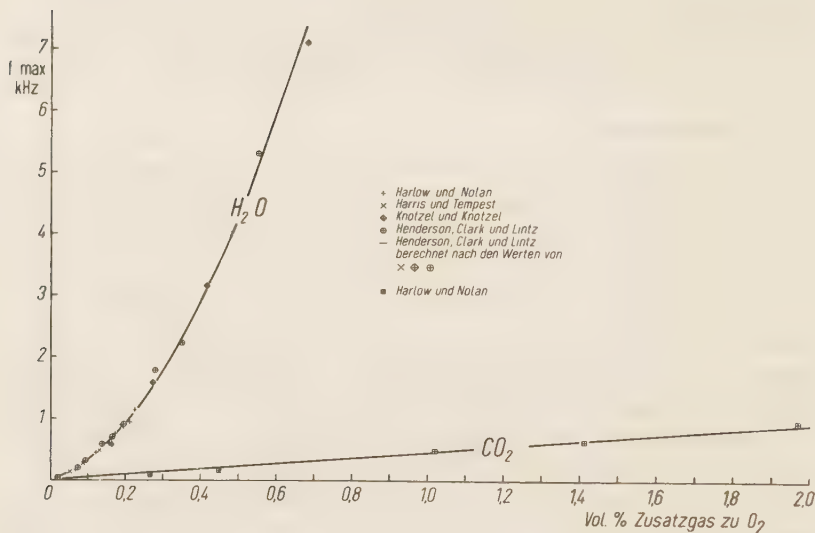


Abb. 12: Verschiebung der Relaxationsfrequenz von O_2 (ca. 50 Hz) durch H_2O und CO_2 als Zusatzgas (nach H4, H5, H7, H11, K18)

Naturgemäß lassen sich Grundgas und Zusatzgas vertauschen. Die Relaxationszeit wird dann verlängert, das Gebiet maximaler Absorption durch den Zusatz eines quasi inerten Gases nach niedrigeren Frequenzen verschoben. Gezeigt haben dies H. O. KNESER und H. ROESLER (K14) an Mischungen von CO_2 mit dem Zusatz Argon.

4.2.2. Drei- oder mehratomige Gase mit relativ kurzen Relaxationszeiten als Grundgase

Auch hier wirken Fremdmoleküle häufig quasi als Katalysatoren und führen je nach ihrem Anteil am Gemisch zu beträchtlichen Verkürzungen der Relaxationszeiten bzw. Erhöhung der Frequenz maximaler Absorption, auch wenn sie selbst relativ schlechte Energieüberträger bei Eigenkollisionen sein sollten (A8).

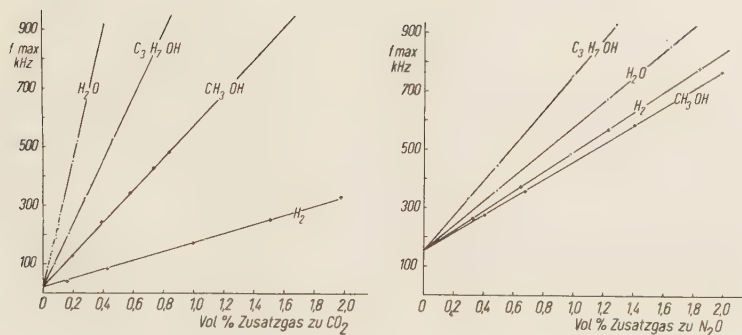


Abb. 13: Frequenzen maximaler Absorption bei Zusatz von kleinen Anteilen Fremdgas zu CO_2 und N_2O (nach K22)

Zu den Grundgasen $\text{CO}_2^*)$ und $\text{N}_2\text{O}^{**})$ wurden Kohlenwasserstoffe⁺, $\text{H}_2^{++})$ und $\text{H}_2\text{O}^{+++})$ zugegeben. Dabei wurden stets dem Additiv-anteil proportionale Verschiebungen der Frequenzen maximaler Absorption gefunden.

A. EUCKEN und E. NÜMANN (E7) haben als erste eine Mischung von CO_2 und N_2O untersucht und dafür eine einheitliche Relaxationszeit gefunden, die zwischen der der beiden Reingase liegt.

Gas	CO_2	N_2O	46,2% CO_2 +53,8% N_2O
$\tau [10^{-6} \text{ sec}]$	6,0	0,92	1,30

Tab. 2: Relaxationszeiten τ für 1atm und $T=20^\circ\text{C}$ (nach E7)

*) CO_2 (A6, E2, E4, E6, G9, H21, I3, I4, K22, L6, P12, P13, P14, P15, S2, S11, W3)

**) N_2O (A8, E5, E6, K22, W4)

+) Kohlenwasserstoffe (A6, A8, E2, I4, K22)

++) H_2 (E4, E6, I4, K22)

+++ H_2O (E2, E4, E5, E6, G9, H21, I3, I4, K22, L6, P12, P13, P14, P15, S2, S11, W3, W4)

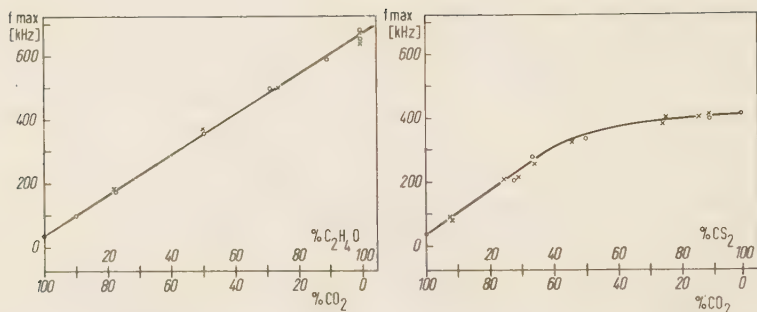


Abb. 14: Frequenzen maximaler Absorption bei den Mischungen von 1. Kohlendioxid und Acetaldehyd (C_2H_4O) und von 2. Kohlendioxid und Schwefelkohlenstoff (CS_2) (nach A6)

F. ANGONAS (A6) Meßergebnisse von Mischungen von Gasen mit Frequenzen maximaler Absorption um 10^5 bis 10^6 Hz zeigt Abb. 14. Es erwies sich, daß jeder Mischung eine Kurve mit einer eigenen Frequenz maximaler Absorption zuzuordnen ist, und daß diese Frequenzen zwischen den beiden der jeweiligen Reingase liegen. Die Diagramme entsprachen auf 5% genau denen, die nach den Formeln von D. G. BOURGIN (B13, B14, B16, B17, B18) für Gemische von absorbierenden Gasen theoretisch zu erwarten waren.

5. Meßmethodik

5.1. Das Verhalten der Absorption von Mischungen aus O_2 , CO_2 und N_2O

Wie oben gezeigt werden konnte, liegen bei den bisher untersuchten Mischungen O_2/CO_2 , N_2/N_2O und CO_2/N_2O die Frequenzen maximaler Absorption und das zugehörige μ_{max} jeweils zwischen den Werten der Reingase. Jede Mischung hat ihre eigene Relaxationszeit und somit ihre eigene Ultraschallabsorptionskurve, darstellbar durch eine "einfache Relaxationsfunktion" (H. O. KNESER, K12), und zwar abhängig vom Verhältnis der Komponenten.

5.2. Messungen bei konstanten Frequenzen

5.2.1. Forderungen für die Lage der Meßfrequenz

Die Absorptionskurve wandert bei fortlaufendem Zusatz des Additivs quasi von der Ausgangslage zur Lage für das reine Additiv. Soll nun an Hand der Größe der Absorption bei einer festen Meßfrequenz die anteilmäßige Zusammensetzung des Gemisches bestimmt werden, so können zwei Fälle eintreten:

- a) Die Meßfrequenz liegt zwischen den beiden Frequenzen maximaler Absorption: Wird zum Grundgas das Fremdgas fortlaufend zugesetzt, so nimmt die Absorption zu, um bei einer bestimmten Mischung ein Maximum zu erreichen. In diesem Fall stimmen Meßfrequenz und Relaxationsfrequenz der Mischung überein. Wird weiter Fremdgas zugesetzt, so sinkt die Größe der Absorption wieder. Die Versuchsaussage ist also nicht eindeutig.
- b) Die Meßfrequenz ist gleich oder größer als das größere der beiden $(f/p)_{\max}$ oder gleich oder kleiner als der entsprechende kleinere der beiden Werte: Jetzt ändert sich die Größe der Absorption stetig mit positivem oder negativem Anstieg vom Wert für das eine Reingas zu dem für das andere. Es kann also aus der Größe der Absorption eindeutig auf das Verhältnis der beiden Gase geschlossen werden.

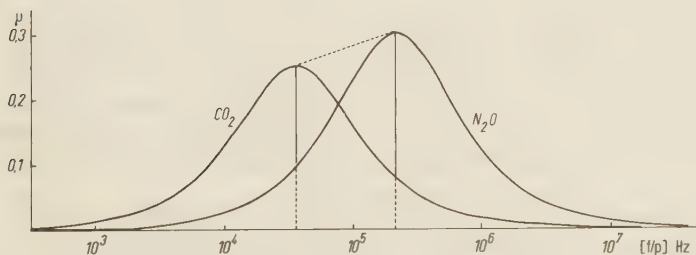


Abb. 15: Absorption bei 100% CO_2 und 100% N_2O

Für die verwendeten Gase O_2 , N_2O und CO_2 bedeutet dies, daß entweder im (unerwünschten) Hörschallbereich mit 50 Hz (K12), der Frequenz maximaler Absorption für Sauerstoff, oder mit 210 kHz (W3), dem $(f/p)_{\max}$ für Stickoxydul als dem höchsten der drei in Frage kommenden Frequenzmaxima, gemessen werden sollte.

5.2.2. Schwierigkeiten bei Messungen mit konstanten Frequenzen durch die Ausbildung von stehenden Schallfeldern

Fortlaufende Ultraschallabsorptionsmessungen in möglichst kleinen Gasproben lassen sich am günstigsten mit einem Interferometeraufbau durchführen. Nachhall- und Resonanzprinzip erlauben keine fortlaufenden Messungen und benötigen außerdem ebenso wie solche im freien Schallfeld größere Gasvolumina. Bei Absorptionsmessungen nach dem Interferometerprinzip entsteht aber ein beachtenswertes Problem bei Messung mit konstanten Frequenzen, da sich bei Gasgemischen stark wechselnder Zusammensetzung mit dem Wechsel der Schallgeschwindigkeit auch die Wellenlänge entsprechend ändert.

Nach der Interferometertheorie von E. GROSSMANN (G8) baut sich, grob betrachtet, stets dann ein stehendes Feld auf, wenn die Kammerlänge ein ganzzahliges Vielfaches von $\lambda/2$ beträgt. In diesem Fall erreicht die Energieübertragung zwischen Sender und Empfänger ein Maximum. Ändert sich nun wegen eines Wechsels in der Gaszusammensetzung die Schallgeschwindigkeit und damit die Wellenlänge, so kann sich kein stehendes Feld mehr aufbauen und der Energiefluß nimmt ab. Dieser Effekt kann einer Änderung der Absorption parallel oder entgegenlaufen. Nimmt die Schallgeschwindigkeit so stark zu oder ab, daß bei der verwendeten Kammerlänge eine größere Wellenlängenänderung als $\lambda/4$ eintritt, so wächst die empfangene Energie wieder, da sich erneut ein stehendes Feld auszubilden versucht.

In den eigenen Versuchen wurde ein Interferometeraufbau mit einer Kammerlänge von $l=53,3\text{mm}$ verwendet. Bei einer Meßfrequenz von ca. 7,4 kHz ergibt das für reinen Sauerstoff ein l/λ von 1,25; für reines Lachgas von 1,50; für reines Kohlendioxid von 1,52. Schon bei dieser kleinen Frequenz würde sich also obiger

Effekt bei einem Wechsel von reinem N_2O (CO_2) zu reinem O_2 maximal bemerkbar machen. Bei 210 kHz, der Frequenz, bei der, wie oben erörtert, ein N_2O/O_2 -Gemisch etwa gemessen werden sollte, ergibt sich für reines O_2 ein $1/\lambda$ von 35,4 und für N_2O von 42,6; d. h. schon eine Änderung um 7,0% N_2O (um 6,4% CO_2) reicht aus, um von einem Maximum der Energieübertragung zum anderen zu gelangen. Gleichzeitige Zugabe eines weiteren Gases, z. B. von CO_2 zu N_2O/O_2 , bewirkt einen weiteren Wechsel der Schallgeschwindigkeit und verkompliziert damit das Bild noch.

5.2.3. Messung mit pulsfrequenzmodulierten Signalen

Ein stehendes Schallfeld kann sich nur aufbauen, wenn sich zwei sinusförmige Schallwellen in geeigneter Phasenlage entgegenlaufen. Im Interferometer entsteht die zweite Welle durch die Reflexion am Empfänger. Durch eine passende Pulsfrequenzmodulation läßt sich erreichen, daß immer nur ein Wellenzug vorhanden ist, dem stets der Überlagerungspartner fehlt, es kann also immer wie in einem freien Schallfeld gemessen werden. Damit entfallen die oben erörterten Schwierigkeiten, es lassen sich Zweikomponentengemische in beliebigen Konzentrationsverhältnissen bestimmen.

In Vorversuchen zeigte sich, daß bei den verwendeten Geräten das empfangene pulsfrequenzmodulierte Signal schon bei geringer Absorption so energiearm war, daß es eines relativ umfangreichen apparativen Aufwandes bedurft hätte, um mit der vor allem bei fortlaufenden Messungen erforderlichen Genauigkeit zu arbeiten.

5.3. Messungen mit Ultraschallrauschen

5.3.1. Beim Ultraschallrauschen entsteht kein stehendes Feld

Neben der Pulsfrequenzmodulation bot sich noch eine weitere Möglichkeit an, ein stehendes Schallfeld zu vermeiden: Das Arbeiten mit Ultraschallrauschen. Durch den statistischen Charakter der Druckschwankungen beim Rauschen können sich Sende- und reflektiertes Signal zwar beeinflussen. Das Ergebnis kann aber nur wieder eine statistische Verteilung der Schwankungen

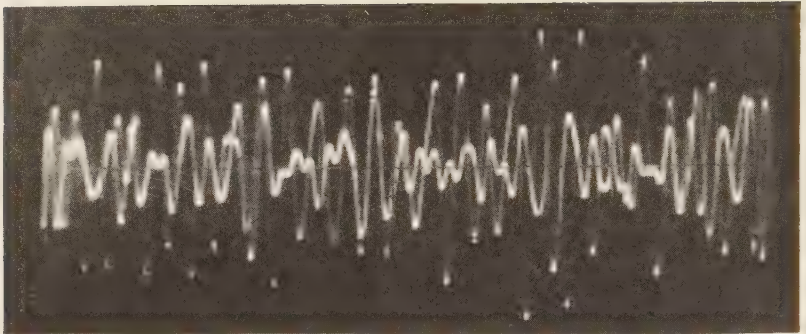


Abb. 16: Empfängersignal der akustischen Kammer
(Rauschen der Bandbreite 30-600 kHz als Sendesignal;
zwei Signale übereinander geschrieben)

im resultierenden Schallfeld sein, die von einer Beeinflussung durch Wellenlängenänderungen unabhängig ist.

Dies konnte bei den eigenen Versuchen bestätigt werden. Das Empfängersignal wurde dazu direkt auf den Schirm eines Zweistrahl-Oszillografen (Tektronix 502) gegeben.

5.3.2. Festlegung der geeigneten Bandbreiten

Genau wie bei Schall einer bestimmten Frequenz macht sich auch beim Rauschen eine Schallabsorption bemerkbar. Aus Rauschen einer bestimmten Bandbreite und damit gegebener Energiedichte werden die einzelnen Frequenzen entsprechend der Absorptionskurve gedämpft und die insgesamt übertragene Energie nimmt ab, was mittels einer Integrierstufe leicht gemessen werden kann.

Überlegungen über die günstigste Lage der Rauschbänder verlaufen ähnlich wie die für die Einzelfrequenzmessungen angeordneten. Das Band sollte die größere Relaxationsfrequenz als untere oder die kleinere als obere Grenze haben. Bildet die größere z. B. die untere Bandbegrenzung, und die Konzentration

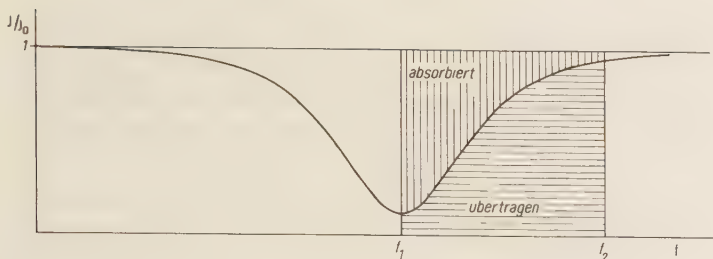


Abb. 17: Abschwächung von Rauschen der Bandbreite f_1 bis f_2 durch ein absorbierendes Gas

des Gases mit dem größeren $f_{\max}$ nimmt zu, so nimmt auch die Absorption zu und umgekehrt, wie aus Abb. 17 ersichtlich ist. Wird aber die Absorption einer Mischung gemessen, deren Relaxationsfrequenz innerhalb des Rauschbandes liegt, und es ändert sich die Gaszusammensetzung z. B. in Richtung des Gases mit dem höheren $f_{\max}$, so wird der Teil des Rauschbandes, der oberhalb der neuen Relaxationsfrequenz liegt, stärker absorbiert als vorher, der Teil unterhalb der alten weniger, das Gebiet dazwischen z. T. mehr, z. T. weniger. Die relativen Energieflußänderungen verkleinern sich damit unnötig, die Auflösungsschärfe sinkt.

Die Bänder sollten auch nicht zu breit sein. Die Halbwertsbreite der Relaxationskurve beträgt etwa 4 Oktaven (K5, K6, K7, K9). Da die Relaxationsfrequenz die eine Bandbegrenzung bildet, genügt eine Bandbreite von maximal 2 Oktaven. Eine zu große Bandbreite kostet Auflösungsvermögen, weil die Absorption mit zunehmender Entfernung von der Relaxationsfrequenz asymptotisch gegen Null geht.

5.3.3. Bestimmung von Dreikomponentengemischen

Mit Hilfe der oben erörterten Methodik lassen sich nur Zweikomponentengemische, also z. B. O_2/N_2O , O_2/CO_2 , CO_2/N_2O untersuchen. In praxi kommen aber bei der Narkose mindestens

drei Gase gleichzeitig vor, O_2 , CO_2 und zusätzlich N_2O . Das N_2 soll vernachlässigt werden, da es sich einerseits bei der Absorption von Ultraschall praktisch wie O_2 verhält ($f_{\max}=50\text{Hz}$, K12), andererseits wird es durch den fortwährenden Zustrom der Narkosegase O_2 und N_2O fortlaufend verdünnt und aus dem Gemisch ausgewaschen.

5.3.3.1. Bestimmung des Gemisches aus der Lage seines Absorptionsmaximums

Abb. 18 zeigt, daß die Absorptionsmaxima der drei Gase Sauerstoff, Kohlendioxid und Stickoxydul an den drei Ecken eines sehr schmalen Dreiecks liegen, dessen Seiten von den $\mu_{\max}$

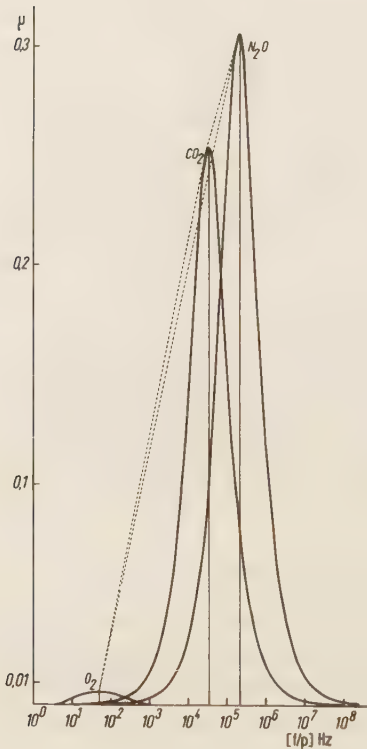


Abb. 18:
Absorptionskurven
von O_2 (links),
 CO_2 (Mitte),
 N_2O (rechts)

Werten aller möglichen Mischungsverhältnisse der drei Grundmischungen O_2/CO_2 , O_2/N_2O und CO_2/N_2O gebildet werden (proportionaler Verlauf vorausgesetzt). In diesem Dreieck liegen die jeweiligen Absorptionsmaxima aller möglichen Dreiermischungskombinationen. Wird die Absorptionskurve des zu untersuchenden Gases durch die Messung bei mindestens drei Einzel Frequenzen im Bereich vom kleinsten $(f/p)_{\max}$ (O_2 - 50 Hz; K12) bis zum größten (N_2O - 210 kHz; W4) nach der Formel für einen einfachen Relaxationsprozeß

$$\mu = 2 \mu_{\max} \frac{f_p \cdot (f_p)_{\max}}{(f_p)^2 + [(f_p)_{\max}]^2} \quad (K12, P7)$$

errechnet, so ist jeder Kombination aus $\mu_{\max}$ und $(f/p)_{\max}$ eine bestimmte Mischung zuzuordnen.

Absorptionsmessungen konnten bei der Fragestellung nach der Lage und Größe des Absorptionsmaximums mit entsprechendem experimentellen Aufwand schon mit einem minimalen Fehler von 1% (A6, F8, H13, M2) bei der Messung von Reingasen bzw. nicht wechselnden Gasgemischen durchgeführt werden. Ob aber die bei fortlaufender Messung von sich stets ändernden Zusammensetzungen erzielbare Genauigkeit für so komplizierte Schlüsse ausreicht, erscheint noch fraglich; zumindest bedingt sie einen sehr großen apparativen Aufbau.

Außerdem liegt, wie Abb. 18 zeigt, das Absorptionsmaximum von reinem CO_2 sehr nahe den Werten von N_2O/O_2 -Gemischen bei proportionalem Verhalten, die Veränderungen durch Kohlendioxidzusätze sind also stets sehr gering. So fanden R. HOLMES, H. D. PARBROOK, W. TEMPEST (H22) bei ihren N_2O -Messungen für 1% CO_2 -Verunreinigung keine bemerkbare Verschiebung des Absorptionsmaximums.

5.3.3.2. Bestimmung des Dreiergemisches durch die Messung zweier Zweikomponentenmischungen

Zur Lösung des Problems muß ein anderer Weg beschritten werden. Wie Abb. 18 veranschaulicht, liegen die Absorptionsmaxima von CO_2 und N_2O im Ultraschallbereich so eng zusammen, daß sie

gegenüber dem von O_2 im tiefen Hörschallgebiet als eines genommen werden können. Durch die Bestimmung der Gesamtaborption kann das Verhältnis O_2/CO_2+N_2O bestimmt werden. Die Relation zwischen CO_2 und N_2O läßt sich direkt ermitteln, wenn das O_2 vollständig, z. B. mit Pyrogallol oder einer anderen, den Sauerstoff bindenden Substanz aus dem Gemisch entfernt wird und der Rest des Gases einem weiteren Meßvorgang zugeführt wird. Genausogut kann auch das CO_2 weggebunden und das Verhältnis O_2/N_2O bestimmt werden, mit dem Vorteil, daß etwa vorhandener Stickstoff, der wiederum in etwa die gleiche Frequenz maximaler Absorption (10 Hz; K12) hat wie Sauerstoff (50 Hz; K12), keinen wesentlichen Einfluß auf die Meßergebnisse nehmen kann. Dieser Weg wurde in dieser Arbeit beschrieben. Es wurde versucht, das Kohlendioxid mit Kalilauge vollständig aus den Gasgemischen wegzubinden.

Insgesamt wird dadurch die Aufgabe, ein Dreikomponentengemisch zu bestimmen, also auf zwei Zweikomponentenmessungen zurückgeführt. Dann kann auch im Gegensatz zur oben erwähnten Ermittlung der Lage des Absorptionsmaximums, die nur mit Einzel frequenzmessungen durchgeführt werden könnte, wieder aus den besprochenen Gründen mit Ultraschallrauschen gearbeitet werden.

6. Apparatur und Meßverfahren

6.1. Apparatur

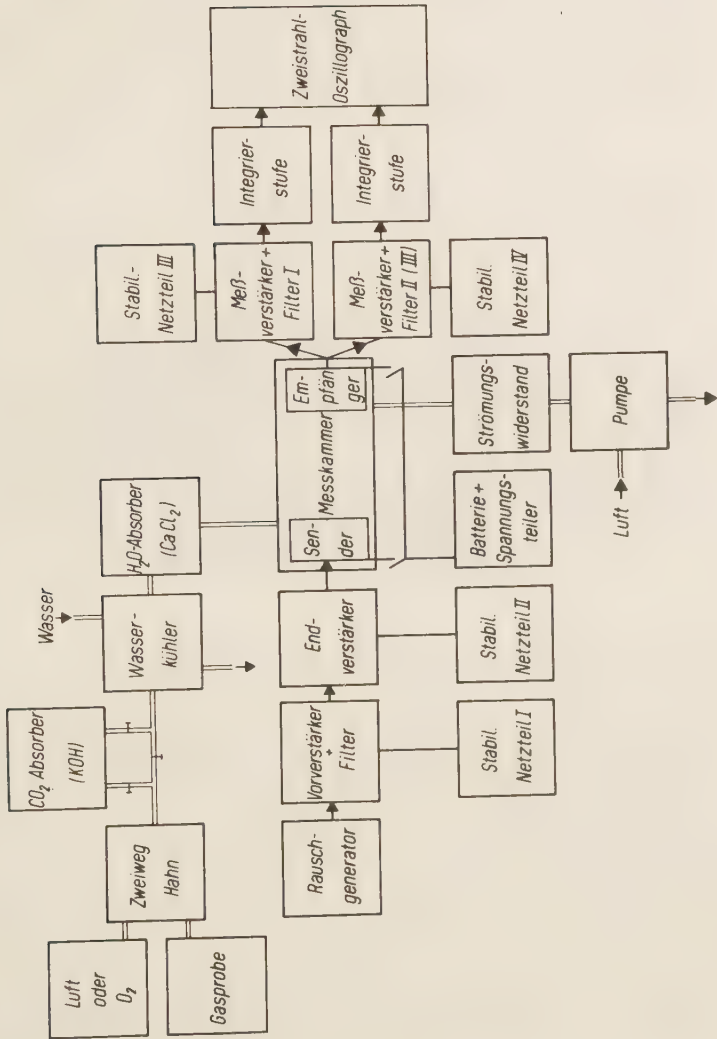


Abb. 19: Blockscheema der Apparatur

6.1.1. Meßkammer

Die Meßkammer besteht aus einem starkwandigen Aluminiumzylinder, in den von beiden Seiten her je ein SELLScher Wandler eingeschraubt ist. Die Zu- und Abführung des Gases geschieht durch seitlich direkt vor den Wandlern angesetzte Rohrstützen. Einzelheiten und Maße siehe Abb. 20.

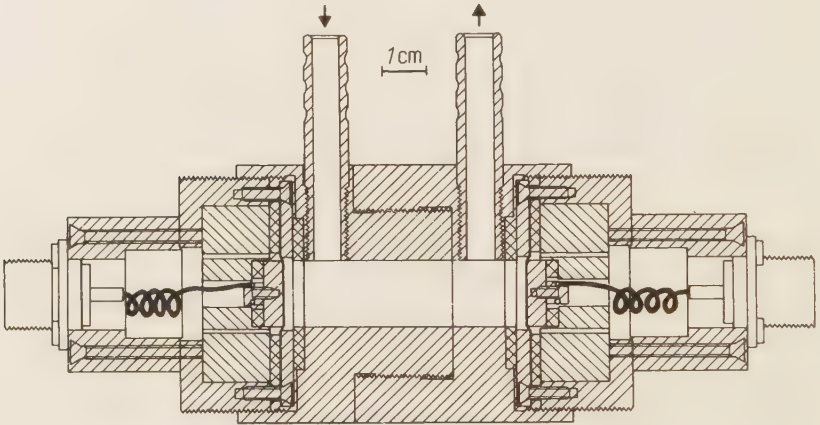


Abb. 20: Längsschnitt durch die Meßkammer
/// Metall \\\ Plexiglas ◇ Gummi

Wandlerdurchmesser und Länge der Kammer wurden so aufeinander abgestimmt, daß bei einem möglichst kleinen Kammervolumen (ca. 10 cm^3) noch bei Frequenzen um 300 kHz in der "FRAUNHOFER-schen Region", also ohne Störungen durch eventuelle Interferenzerscheinungen vor dem Sender, gemessen werden konnte.

SELLsche Kondensatorwandler mit festem Dielektrium wurden gewählt, weil sie Ultraschallrauschen ohne starke Begünstigung irgendwelcher Resonanzfrequenzen zwischen 30 und 300 kHz übertragen können. Sie waren nach den prinzipiellen Angaben bei W. KUHL, G. R. SCHODDER, F. K. SCHRÖDER (K26) leicht selbst zu bauen.

Das vom Verfasser gebaute Modell (s. Abb. 20) besteht aus einer Plexiglasscheibe als Isolator, mit einer zentralen Bohrung, aus der ein eingepaßter Aluminiumstempel 1,5 mm hervorragt. Eine 6,3 μm dicke, einseitig aluminiumbedampfte Mylar[®]-Folie wird durch einen Messingring mit der leitenden Schicht zur Kammer gegen einen Gummiring faltenfrei über den Stempel gespannt. Der Plexiglaskörper liegt mit der kammerabgewandten Seite in eine Aluminiumkapsel eingebettet, diese kann in die Kammer eingeschraubt werden. Der Stempel des einen Wandler ist mit dem Kraftausgang des Sender-Endverstärkers verbunden, der des anderen Wandler mit dem Eingang des Meßverstärkers. Die Aluminiumschicht der Folie, Anpreßring, Wandler, Kapsel und Kammerwandung sind geerdet, um die Wandler stets völlig von elektrischen Streufeldern abzuschirmen.

Die Wandler wurden mit 150 V über einen hochohmigen Spannungsteiler (13,2 M Ω) aus einer 180 V-Anodenbatterie (Kathode an der Folienbedampfung) vorpolarisiert. Der Empfänger wurde mehrmals täglich aufgeladen, der Sender blieb während der Messungen dauernd angeschlossen. Bei Anregung mit sinusförmiger Wechselspannung, also unter Ausbildung eines stehenden Feldes, war der Frequenzgang der Kammer zwischen 30 und 240 kHz weitgehend linear.

6.1.2. Erzeugung des Sendersignals

Zur Vermeidung eines stehenden Feldes wurde zu den Messungen wegen der oben genannten Gründe als Signal Ultraschallrauschen benutzt. Als Rauschquellen dienten zwei verschiedene kommerzielle Geräte*): 1. Rauschklirrsender RS-1 (Wandel & Goltermann, Rauschband ca. 6 kHz - 552 kHz); 2. Rauschgenerator Type SUF/BN/4150 (Rohde & Schwarz, Rauschband ca. 30 Hz - 600 kHz). Bis auf den unten angeführten Oszillografen waren alle weiteren elektronischen Geräte des Versuchsaufbaus selbst gebaut worden.

*) Beide Geräte wurden dankenswerterweise von der Fa. Siemens-Wernerwerk für Medizinische Technik, Erlangen, leihweise zur Verfügung gestellt.

Nach entsprechender Anpassung wurde an die jeweilige Rauschquelle ein dreistufiger kC-Röhrenvorverstärker angeschlossen, dem nach der ersten Stufe ein Hochpaßfilter mit einer unteren Grenzfrequenz von etwa 40 kHz zwischengeschaltet war. Ein Endverstärker mit einer Gegentaktenstufe von 4,8 Watt Ausgangsleistung (nach VALVO, V1) lieferte das Sendersignal. Seine Größe wurde über die Ausgangsregelung der Rauschquellen auf etwa 100 V_{ss} eingestellt.

6.1.3. Verarbeitung des Empfängersignals

Das Empfängersignal wurde dreistufigen Meßverstärkern zugeführt (m_1 - Hochpaß, Grenzfrequenz ca. 50 kHz; m_2 - Hochpaß, Grenzfrequenz ca. 135 kHz; m_3 - Hoch- und Tiefpaß, Grenzfrequenzen ca. 50 kHz und 150 kHz). Die untere Bandbegrenzung 50 kHz wurde gewählt, weil schmalere und höherfrequente Bänder Schwierigkeiten durch kleinere, inkonstantere Empfangssignale bereiteten.

Jedem Meßverstärker war eine Integrierstufe (K27) aus zwei Gleichrichterdioden und einem RC-Glied nachgeschaltet. Das entstehende Gleichspannungssignal wurde jeweils einem der DC-Eingänge eines Zweistrahloszillografen Tektronix 502 zugeführt und dort abgelesen. Meist waren zwei Meßverstärker (m_1 und m_2 oder m_1 und m_3) gleichzeitig an die Kammer angekoppelt.

6.1.4. Gasaufbereitung

6.1.4.1. Herkunft der Gase

Die benutzten Gase waren handelsüblich. O₂ und CO₂ stammten von der Fa. Linde AG, N₂O pro Narkose von der Fa. Hoechst AG. Ein Gemisch von ca. 20% CO₂ mit 80% O₂ wurde, zu Vergleichszwecken, von der Fa. Linde AG angefertigt.

6.1.4.2. Herstellung der Gasmischung

Alle Gase wurden direkt aus Stahlflaschen entnommen und nach zwei Verfahrensweisen gemischt:

- a) In einen spannungsfrei mehr als 100 l fassenden evakuierten Douglassack wurden mit einer ca. 500 ml fassenden Pumpe z. B. vier Kolbenhübe CO_2 gegeben und dann mit weiteren 196 Kolbenhüben Zimmerluft zu 200 Pumpenfüllungen ergänzt. Die entstandene Mischung enthielt somit 2 Vol% CO_2 .
- b) In einer wassergefüllten Abklär-Flasche mit Bodentubus wurde eine spannungsfrei etwa sechs Liter fassende Gasblase aufgehängt und leergepumpt. Die Gase CO_2 (als 20% CO_2/O_2), N_2O und O_2 wurden etwa im gewünschten Verhältnis in dieser Reihenfolge eingefüllt und die jeweils verdrängte Wassermenge gewogen und die genaue Zusammensetzung danach (in Vol%) berechnet. Der Douglassack diente jetzt als O_2 -Reservoir zur Vergleichsmessung ohne Absorption ("Nullwertmessung").

6.1.4.3. Trocknung der Gase

Wie u. a. auch schon W. D. KEIDEL (K3) betont, verschiebt Wasserdampf die Frequenzen maximaler Absorption sehr stark und muß deshalb entfernt oder wenigstens konstant gehalten werden.

Trockenmittel	Restdampfdruck in Torr	entspricht Vol% H_2O
P_2O_5	$2 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
$\text{KOH}_{\text{geschm.}}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Al_2O_3	$3 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ cc}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
(Silicagel)	$6 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
CaO	$2 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
CaCl_2	$1,4-2,5 \cdot 10^{-1}$	$1,9-3,3 \cdot 10^{-2}$

Tab. 3: Restwasserdampfdruck über Trockenmitteln
(bei 25°C , nach A7)

Gas:	CO ₂	N ₂ O	O ₂
Verschiebung um	2250 kHz (K22)	427 kHz (K22)	15,2 kHz (K18)
	900 " (P12)		
	730 " (E4)		

Tab. 4: Verschiebung der Relaxationsfrequenz bei Zusatz von 1 Vol% H₂O

Als H₂O-Absorber wurde gekörntes CaCl₂ in einem 75 ml fassenden, 31,5 cm langen Glasrohr verwendet (Silicagel ergab die gleichen Meßwerte bei erheblich längerer Einstellzeit). Davor war stets ein Liebigkühler geschaltet, der über die Temperaturerniedrigung zur besseren Trocknung beitragen sollte.

6.1.4.4. CO₂-Absorber

Zur Entfernung des CO₂ aus den Gasgemischen diente eine Gaswaschflasche, gefüllt mit ca. 250 ml konzentrierter Kalilauge, (ca. 40 Gew.% KOH), die so eingestellt war, daß 10% CO₂ in Gasgemischen mit Luft keinen Unterschied im Meßwert zur "Nullwertmessung" mit Luft bzw. O₂ ergab.

6.1.4.5. Pumpensystem

Als Pumpe wurde ein Staubsauger verwendet. Die Strömungsgeschwindigkeit durch die Meßkammer wurde mit Rohrzwischenstücken mit enger Bohrung auf ca. 800 ml pro Minute mit und 1000 ml ohne CO₂-Absorber einreguliert.

Über einen Zweiweghahn wurde abwechselnd Luft bzw. O₂ zur "Nullwertmessung" und Gemisch durch die Kammer gesaugt.

6.2. Meßverfahren

6.2.1. "Stationäre" Messung und Auswertung

Die turbulente Strömung in der Meßkammer verminderte die Energieübertragung zwischen den beiden Wandlern an diesen durch die groben Druckschwankungen so stark, daß die meisten Messungen mit ruhendem Gas vorgenommen wurden. Die Kammer wurde jeweils

10 sec bei Versuchen ohne und 45 sec bei solchen mit KOH-Absorber mit dem Gas durchspült, die Pumpe abgeschaltet und dann die sich einpendelnde maximale Gleichspannung am Ausgang von beiden gleichzeitig angeschlossenen Meßverstärkern am Oszillografen abgelesen.

Dabei wurde als "Nullwertmessung" bei den ersten Versuchen Luft, später O_2 durch die Kammer gesaugt und der abgelesene Wert als Bezugspunkt für die Messungen der zu prüfenden Gasgemische genommen, da stets nur die relative Abschwächung (in dB) betrachtet wurde.

Die ersten beiden Nullwertmessungen wurden verworfen, dann jeweils abwechselnd zehn Nullwert- und zehn Gemischmessungen durchgeführt. Die Ablesegenauigkeit am Oszillografenschirm betrug $1/2$ % des Vollausschlags, die maximale absolute Streuung der Meßwerte zwischen 1 und 5%, wobei die größeren Schwankungen bei Nullwerts- und Gemischmessung stets gleichsinnig waren, abhängig von nicht völlig ausgeglichenen Netzspannungsschwankungen. Zur Ausschaltung dieser Schwankungen wurde über die jeweiligen zehn Meßwerte gemittelt und die Absorption als Quotient aus Nullwerts- und Gemischmessung in Dezibel (dB) gegen die Konzentration aufgetragen.

6.2.2. Fortlaufende Messung

Die entsprechenden Potentialschwankungen des Ausgangs der Integrierstufe wurden wieder auf den Zweistrahloszillografen gegeben und fotografiert, z. T. wurde auch direkt vom Schirm abgelesen. Dabei wurden einige orientierende Messungen mit verschiedenen Gemischkonzentrationen vorgenommen und wie oben ausgewertet oder dazu die Fotos ausgemessen. Weiterhin konnten dabei die Einstellzeiten des Systems bestimmt werden, d. h. die Zeiten, die vom Beginn einer sprunghaften Änderung in der Gaskonzentration (oder dem Abschalten der Rauschquelle vor dem Sendeverstärker) bis zur vollen Anzeige vergingen.

7. Ergebnisse

7.1. "Stationäre" Messungen

7.1.1. Messungen ohne CO_2 -Absorber

7.1.1.1. Zweikomponenten-Mischungen (CO_2/Luft , CO_2/O_2 , $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2$)

Bei den ersten beiden Meßreihen wurde die Absorption in CO_2 -Luft-Gemischen untersucht. In einem Douglassack wurden (nach 6.1.4.2.a) 1/2 bis 4- und 1/2 bis 8prozentige Proben hergestellt und die ersteren mit dem Meßverstärker m_1 und die letzteren mit m_2 durchgemessen (es war jeweils nur einer an die Kammer angeschlossen).

Das Ergebnis zeigt Abb. 21: Die Werte liegen jeweils entlang einer Geraden durch den Nullpunkt des Koordinatensystems (0% Zusatz, 0 dB Abschwächung) und den Schwerpunkt der Meßwerte (Mittelwert der Zusätze in Prozent, Mittelwert der Abschwächungen in Dezibel).

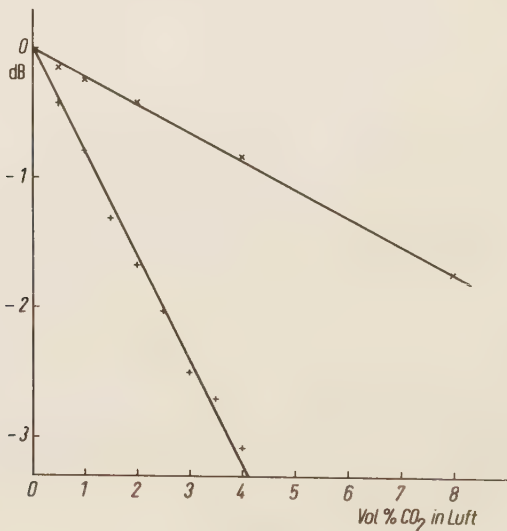


Abb. 21: Abschwächung der Intensität von Ultraschallrauschen durch CO_2 -Zusatz zu Luft

Bei allen weiteren Messungen wurde die Zusammensetzung der Gemische über die verdrängten Wasservolumina (nach 6.1.4.2.b) bestimmt, außerdem waren Stempel und Membranen der SELLSchen Wandler ausgetauscht worden und es wurde ein anderer Rauschgenerator (Wandel & Goltermann RS-1) verwendet.

Für CO_2/O_2 -Mischungen stand ein "Vergleichsgemisch" mit einem Gehalt von etwa 20% CO_2 in größerer Menge in einer Bombe zur Verfügung, weiter wurden Proben mit einem Anteil von ungefähr 40% CO_2 hergestellt.

In Abb. 22 sind wie im weiteren nur die mit dem Meßverstärker m_1 erhaltenen Werte eingetragen, die Ergebnisse aus dem gleichzeitig mitlaufenden Meßverstärker m_2 (kleinere Bandbreite), wurden zwar ausgewertet, der Übersichtlichkeit halber aber nicht in die Diagramme mit eingezeichnet. Sie stimmten bis auf die größere Streuung der Einzelwerte und andere Steigungen der Geraden mit den anderen Werten überein. In Abb. 22 wurden die Schwerpunkte der beiden Gruppen 20 und 40 Prozent (erhalten mit m_1) und der Nullpunkt durch Gerade miteinander verbunden.

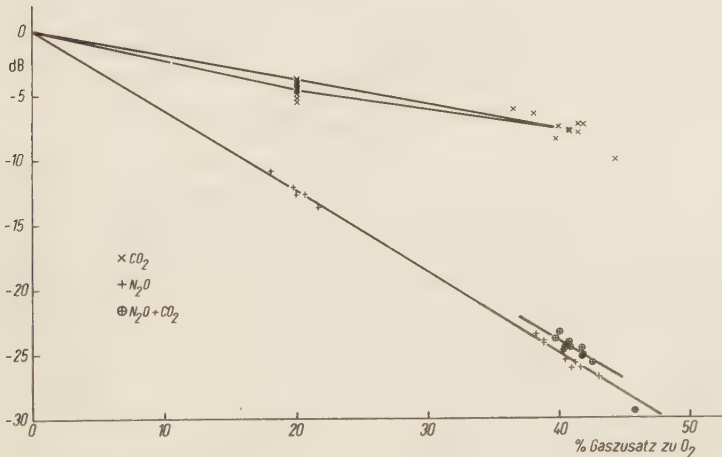


Abb. 22: Absorption von Ultraschallrauschen durch Zusatz von CO_2 , N_2O , $\text{CO}_2 + \text{N}_2\text{O}$ zu O_2

N_2O/O_2 -Mischungen wurden gleichfalls mit einem Gehalt an N_2O von etwa 20 und 40 Prozent verwendet. In Abb. 22 liegen die Werte entlang einer Geraden durch die Schwerpunkte und den Nullpunkt.

7.1.1.2. Dreikomponenten-Mischungen ($CO_2/N_2O/O_2$)

Dreiermischungen wurden mit einem Anteil von ungefähr 3% CO_2 und durchschnittlich 38% N_2O , Rest O_2 erzeugt. Durch den Schwerpunkt der Meßwerte wurde in Abb. 22 und 23 jeweils eine Gerade gelegt, die auch durch den Nullpunkt geht.

7.1.2. Messungen mit CO_2 -Absorber

Es wurden Mischungen von etwa 40% N_2O mit O_2 und von etwa 3% CO_2 und 38% N_2O , Rest O_2 , zunächst durch KOH geleitet und dann in der gleichen Apparatur wie vorher weiter verarbeitet. Drei Monate später wurden ähnliche Messungen zur Kontrolle mit

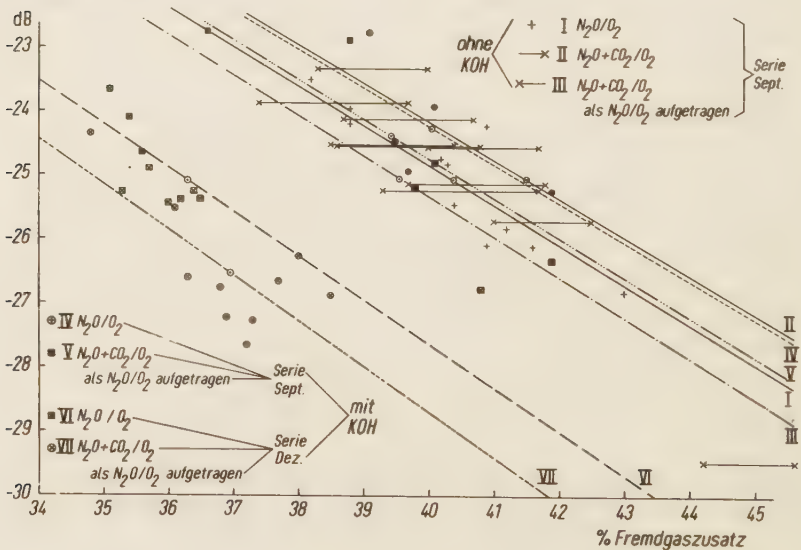


Abb. 23: Absorption von Ultraschallrauschen in Gemischen mit etwa 40% Fremdgaszusatz mit und ohne CO_2 -Absorber

Proben mit einem Gehalt von durchschnittlich 36% N_2O und von 3% CO_2 und 36% N_2O wiederholt, allerdings mit einem anderen Rauschgenerator (Rohde & Schwarz SUF BN 4150) und den Meßverstärkern m_1 und m_3 .

Die zugehörigen Werte von m_1 sind in Abb. 23 zusammen mit den entsprechenden Geraden durch Nullpunkt und Schwerpunkt jeder Punkteschar eingetragen. Bei CO_2 enthaltenden Mischungen wurde als Fremdgasanteil nur das Verhältnis N_2O -Anteil zu O_2 -Anteil berücksichtigt.

Weiterhin finden sich in Abb. 23 die entsprechenden, oben besprochenen Meßwerte aus Proben mit etwa 40% Fremdgasanteil, die ohne CO_2 -Absorber erhalten wurden. Verbunden durch eine Gerade sind CO_2 -haltige Mischungen dabei sowohl nach dem Gesamtfremdgaszusatz als auch nach dem N_2O/O_2 -Verhältnis eingezeichnet.

7.2. Fortlaufende Messungen (ohne KOH)

Zwei Gasgemische, 19,6% N_2O mit O_2 und 20% CO_2 mit O_2 , wurden wie oben über das Ablesen vom Oszillografenschirm ausgewertet. Dabei ergaben sich Abschwächungen von -12,9 dB und -5,6 dB, Werte, die sehr gut zu den unter gleichen apparativen Voraussetzungen mit dem Meßverstärker m_2 erhaltenen "stationären" Meßergebnissen passen.

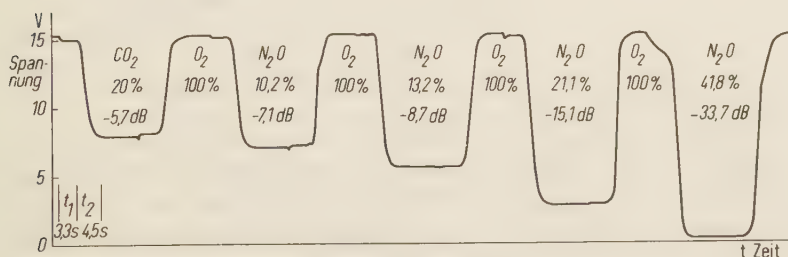


Abb. 24: Absorption bei fortlaufenden Messungen

Fotografisch ausgewertet wurden folgende Proben: 20% CO_2 , 10,2 - 13,2 - 21,1 - 41,8% N_2O , Rest jeweils O_2 . Im Mittel ergaben sich folgende Abschwächungen: CO_2 : 5,7 dB, N_2O : 7,1 - 8,7 - 15,1 - 33,7 dB. Auch diese Ergebnisse fügen sich gut in die entsprechenden "stationären" Meßwerte von m_2 ein.

Bei den fortlaufenden Messungen ergaben sich folgende Einstellzeiten: Nach dem Wechsel vom Gas, das der Nullwertbestimmung diente (O_2), zum Prüfgemisch (z. B. $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2$) vergingen $t_1=3,3$ sec, bis das Prüfgemisch vom Zweiwegehahn bis zur Kammer gelangte (Überwindung des Totraums). In weiteren $t_2=4,5$ sec stellte sich der Vollausschlag auf dem Oszillografenschirm ein (Einstellzeit bei sprunghafter Änderung am Eingang der Meßapparatur für das zu prüfende Gemisch). Die Einstellzeit des elektronischen Systems ließ sich bestimmen, indem bei ansonsten weiterlaufender elektronischer Apparatur bei einer Nullwertmessung (von O_2) die Rauschquelle im Rauschgenerator abgeschaltet wurde. Es dauerte 0,8 sec, bis die Anzeige am Oszillografen auf den für völlige Absorption abfiel bzw. $1/3$ sec bis sie auf den e-ten Teil des Ausgangswertes absank.

8. Diskussion

8.1. Zweikomponenten-Mischungen

Die "stationären" Messungen haben ergeben, daß in qualitativ bekannten Mischungen aus zwei Gasen mit Absorptionsmaxima in unterschiedlichen Frequenzbereichen mit Hilfe der Ultraschallabsorption gut auf die quantitative Zusammensetzung geschlossen werden kann, wie Abb. 21 und 22 zeigen. Dabei ist bei der Verwendung des Filters m_1 die Absorption in dB pro Prozent Zusatz bei N_2O etwa dreimal so groß wie bei CO_2 .

Vorversuche mit fortlaufenden Messungen lassen Absorptionen in der gleichen Größenordnung erwarten. Nötig sind SELLSche Wandler, die auf die groben, strömungs- bzw. turbulenzbedingten Druckschwankungen in der Kammer nicht ansprechen. Das vom Verfasser gebaute Wandlerpaar erfüllte mit einer Folienbespannung diese Bedingung.

Die relativ träge Anzeige einer rechteckförmigen Änderung der übertragenen Schallintensität, wie sie beim Abschalten der Rauschquelle im Rauschgenerator vorlag, ist vor allem durch die Dimensionierung der Integrierstufe bedingt, die auf die Verhältnisse bei "stationären" Messungen abgestellt war, bei der es auf eine möglichst hohe Ausgabespannung, nicht aber auf eine gute zeitliche Auflösung ankam. Sie kann für fortlaufende Messungen durch entsprechende bautechnische Änderungen empfindlicher eingestellt werden.

8.2. Dreikomponenten-Mischungen

Bei den Mischungen dreier Gase (O_2 , CO_2 , N_2O), von denen zwei ihr Absorptionsmaximum im Ultraschallbereich haben, zeigte sich, daß die ohne CO_2 -Absorber gewonnenen Meßwerte nach dem Gesamtfremdgaszusatz (CO_2+N_2O) gesehen, gegenüber einem Zweikomponentengemisch N_2O/O_2 mit gleichem Fremdgasanteil die kleinere Absorption aufweisen. Dies war zu erwarten, da reine N_2O/O_2 -Gemische eine etwa 3-fach größere Absorption als reine CO_2/O_2 -Gemische gleichen Prozentsatzes aufweisen.

Werden dieselben Dreier-Gemische nach dem N_2O/O_2 -Verhältnis betrachtet, so muß die Absorption größer als bei reinen N_2O/O_2 -Proben gleicher Konzentration sein, wie es der Fall war, da ja auch dem CO_2 -Anteil eine Abschwächung zuzuschreiben ist.

Durch einen CO_2 -Absorber geleitet und dann wie üblich analysiert sollten Dreikomponenten-Mischungen die gleiche Absorption aufweisen, wie sie Zweier-Gemische mit dem entsprechenden gleichen N_2O/O_2 -Verhältnis zeigen. Dies war aber nicht der Fall, wie Abb. 23 zeigt.

Beim Vergleich der unter Durchströmung des CO_2 -Absorbers erhaltenen Meßwerte zeigte sich, daß die Absorption bei den Dreier-Gemischen größer war als bei den entsprechenden Zweier-Mischungen. Die Dreikomponenten-Mischungen verhielten sich also, als ob das CO_2 zumindest nicht vollständig absorbiert worden wäre. Gleiches trat bei den Monate später durchgeführten Kontrollmessungen ein, nur daß die Absorption insgesamt etwas stärker als früher war, wohl bedingt durch den ausgewechselten Rauschgenerator mit seinem anderen Rauschband.

Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der großen Löslichkeit des Stickoxyduls in H_2O bzw. KOH , die im Gegensatz zu der von O_2 der von CO_2 fast entspricht.

Gas	N cm ³ (Gas)			
	Löslichkeit von		1g (Lösungsmittel) 1at	
	H_2O		KOH	
	0°C	25°C	2,74 Gew% 25°C	5,35 Gew% 25°C
O_2	N = 0,047	0,027	0,023	0,022
CO_2	1,68	0,75		
N_2O	1,25	0,53	0,46	0,38

Tab. 5: Löslichkeit von O_2 , CO_2 , N_2O in H_2O und KOH (nach L2)

In der Tat trat eine meßbare Verschiebung in der Absorption bei reinen $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Proben bei wahlweiser Benutzung des CO_2 -Absorbers auf. War dieser in den Kreislauf eingeschaltet, so lag die Abschwächung unter den ohne ihn gemessenen Werten, der N_2O -Anteil im Gemisch muß also geringer geworden sein.

Auch bei Dreiergemischen lag nach dem Durchgang durch KOH die Absorption unter der entsprechenden anderen, und zwar um denselben Wert wie bei den Zweiermischungen, sie könnte also voll auf die Absorption des N_2O in der KOH zurückgeführt werden, wenn kein CO_2 weggebunden würde. Er entspricht andererseits aber auch dem CO_2 -bedingten Absorptionsanteil, wenn vorausgesetzt wird, daß bei Anwesenheit von CO_2 kein oder zumindest weniger N_2O in der KOH gelöst wird. Wahrscheinlich wird beides zugleich eine Rolle spielen, d. h. die Gesamtaborption vermindert sich sowohl durch das Wegbinden des CO_2 als das Lösen des N_2O in der KOH.

Möglicherweise konnte die Kalilauge, die zwar aus einem Gemisch von 4% CO_2 und 96% O_2 das CO_2 restlos bei den Versuchen entfernte, in der zur Verfügung stehenden Zeit wegen der guten Löslichkeit von N_2O und seinem gegenüber CO_2 hohen Partialdruck letzteres nicht mehr (genügend) aus dem Gemisch entfernen, war also nicht genügend konzentriert oder überhaupt ungeeignet.

In der Klinik wird z. B. Sodasord[®]-Atemkalk (Fa. Rhein-Pharma, Heidelberg), ein Granulat, zur Entfernung von CO_2 und anderen Säuregasen aus dem Narkosekreislauf benutzt. Solche Substanzen haben den Vorteil, die Gasproben nicht wie die Kalilauge bei ungenügender Konzentration noch mit dem unerwünschten Wasserdampf anzureichern, doch liegen dem Verfasser über ihre N_2O -Aufnahme keine quantitativen Ergebnisse vor. Versuche mit solchen Substanzen wurden vom Verfasser nicht durchgeführt.

9. Zusammenfassung

Verschiedene Möglichkeiten, Ultraschall zu erzeugen, das Schallfeld zu berechnen und seine Größen zu messen, werden aufgeführt, und die theoretischen Grundlagen der Schallabsorption und -dispersion in Gasen werden an für die Arbeit wesentlichen Gasen und ihren Mischungen an Hand von Literaturangaben erläutert.

Es wird gezeigt, daß aus der Größe der Ultraschallabsorption theoretisch auf die quantitative Zusammensetzung von Gasgemischen aus bekannten Komponenten geschlossen werden kann. Unter bestimmten Voraussetzungen kann dies über die Messung mit einzelnen Frequenzen geschehen, günstiger ist die Verwendung von Ultraschallrauschen.

Bei der experimentellen Überprüfung dieser Überlegungen zeigt sich, daß qualitativ bekannte Mischungen aus zwei Gasen mit Absorptionsmaxima in unterschiedlichen Frequenzbereichen gut durch die Abschwächung eines Feldes von Ultraschallrauschen quantitativ zu analysieren sind. Bei Gemischen aus drei Gasen mit entsprechenden Absorptionsmaxima versagt diese Methode in der Praxis noch, da die eine Komponente, das CO_2 , mit dem verfügbaren Absorbens (Kalilauge) zumindest bei den untersuchten Gasen und Konzentrationen nicht quantitativ aus dem System eliminiert werden konnte.

Literaturverzeichnis

- A 1 T. P. ABELLO, Proc. Nat. Acad. Sci. 13/699-701 (1927)
A 2 T. P. ABELLO, Phys. Rev. 31/1083-1091 (1928)
A 3 R. S. ALLEMAN, Phys. Rev. 55/87-93 (1939)
A 4 J. H. ANDREAE, R. BASS, E. L. HEASALL, J. LAUB,
Acustica 8/131-142 (1958)
A 5 F. A. ANGONA, J. acoust. Soc. Amer. 25/1111-1115 (1953)
A 6 F. A. ANGONA, J. acoust. Soc. Amer. 25/1116-1122 (1953)
A 7 D'ANS LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker
Springer, Berlin - Heidelberg - New York
Bd. 1, 3. Auflage 1967, Bd. 2, 3. Auflage 1964
A 8 J. W. ARNOLD, J. C. COUBREY, A. R. UBBELOHDE,
Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 248/445-459 (1958)
A 9 F. W. ASTON, Phil. Mag. (6) 38/707-714 (1919)
A10 F. W. ASTON, Mass Spectra and Isotopes
Arnold, London 1933
A11 J. V. ATANASOFF, P. J. HART, Phys. Rev. 59/85-96 (1941)
B 1 CH. BACHEM, Z. Phys. 87/738-740 (1934)
B 2 CH. BACHEM, E. HIEDEMANN, H. R. ASBACH,
Z. Phys. 87/734-737 (1934)
B 3 H. BACKHAUS, Ann. Phys. 5/1-35 (1930)
B 4 H. BACKHAUS, F. TREDELENBURG, Z. tech. Phys.
7/630-635 (1926)
B 5 D. BANCROFT, Amer. J. Phys. 24/355-358 (1956)
B 6 A. BARONE, Generation, Detection and Measurement of
Ultrasound
FLÜGGE, Handbuch der Physik Bd. XI/2, S. 74-152
Springer, Berlin - Göttingen - Heidelberg 1962
B 7 D. BENDER, Ann. Phys. 38/199-214 (1940)
B 8 L. BERGMANN, Ultraschall
S. Hirzel, Stuttgart, 5. Aufl. 1949, 6. Aufl. 1954
B 9 H. BÖMMEL, Helv. Phys. Acta 16/423-425 (1943)
B10 H. BÖMMEL, Helv. Phys. Acta 18/3-20 (1945)
B11 F. E. BORGNIS, J. acoust. Soc. Amer. 24/19-21 (1952)
B12 H. BORN, Z. Phys. 120/383-396 (1943)
B13 D. G. BOURGIN, Phil. Mag. (7) 7/821-840 (1929)
B14 D. G. BOURGIN, Phys. Rev. 34/521-526 (1929)
B15 D. G. BOURGIN, J. acoust. Soc. Amer. 3/108-111 (1932)
B16 D. G. BOURGIN, Phys. Rev. 42/721-730 (1932)
B17 D. G. BOURGIN, J. acoust. Soc. Amer. 5/57-59 (1933)
B18 D. G. BOURGIN, Phys. Rev. 50/355-369 (1936)

- B19 R. A. BOYER, J. acoust. Soc. Amer. 23/176-178 (1951)
- B20 K. BÜCKS, H. MÜLLER, Z. Phys. 84/75-86 (1933)
- B21 K. F. BUSCHMANN, K. SCHÄFER, Z. Phys. Chem.
(B) 50/73-99 (1941)
- C 1 R. C. CHANAUD, J. acoust. Soc. Amer. 35/953-960 (1963)
- C 2 H. W. ST. CLAIR, Rev. Sci. Instr. 12/250-256 (1941)
- C 3 A. V. CLARK, C. HENDERSON, J. acoust. Soc. Amer.
35/1909 (1963)
- C 4 J. V. CONNOR, J. acoust. Soc. Amer. 30/297-300 (1958)
- C 5 I. C. Mc COUBREY, I. B. PARKE, A. R. UBBELOHDE,
Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 223/155-166 (1954)
- C 6 J. und P. CURIE, C. R. Acad. Sci., Paris
91/294-295 (1880)
- C 7 J. und P. CURIE, C. R. Acad. Sci., Paris
93/1137-1140 (1881)
- D 1 E. DAVID, Phys. Z. 38/587-591 (1937)
- D 2 E. DAVID, Phys. Z. 38/592-596 (1937)
- D 3 E. DAVID, Phys. Z. 41/37-41 (1940)
- D 4 P. DEBYE, Phys. Z. 33/849-856 (1932)
- D 5 P. DEBYE, F. SEARS, Proc. Nat. Acad. Sci.
18/409-414 (1932)
- D 6 A. F. DEVONSHIRE, Phil. Mag. (7) 40/1040-1063 (1949)
- D 7 A. F. DEVONSHIRE, Phil. Mag. (7) 42/1065-1079 (1951)
- E 1 C. ENER, O. HERBJØRNSEN, Y. FUJII, W. L. NYBORG,
J. acoust. Soc. Amer. 32/929 (1960)
- E 2 A. EUCKEN, R. BECKER, Z. Phys. Chem. (B) 20/467-474 (1933)
- E 3 A. EUCKEN, R. BECKER, Z. Phys. Chem. (B) 27/219-234 (1934)
- E 4 A. EUCKEN, R. BECKER, Z. Phys. Chem. (B) 27/235-262 (1934)
- E 5 A. EUCKEN, H. JAACKS, Z. Phys. Chem.
(B) 30/85-112 (1935)
- E 6 A. EUCKEN, L. KÜCHLER, Phys. Z. 39/831-835 (1938)
- E 7 A. EUCKEN, E. NÜMANN, Z. Phys. Chem. (B) 36/163-183 (1937)
- E 8 E. J. EVANS, E. N. BAZLEY, Acustica, 6/238-245 (1956)
- F 1 A. FAULCONER, R. W. RIDLEY, Anesthesiology
11/265-278 (1950)
- F 2 M. P. FITZGERALD, J. S. HALDANE,
J. Physiol. 32/486-494 (1905)
- F 3 P. G. T. FOGG, P. A. HANKS, I. D. LAMBERT,
Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 219/490-499 (1953)
- F 4 P. W. FORSBERGH Jr., Piezoelectricity, Electrostriction,
and Ferroelectricity
FLÜGGE, Handbuch der Physik, Bd. XVII, S. 264-392
Springer, Berlin - Göttingen - Heidelberg 1956

- F 5 R. C. FOWLER, Rev. Sci. Instr. 20/175-178 (1949)
- F 6 F. E. FOX, G. D. ROCK, Phys. Rev. 70/68-73 (1946)
- F 7 E. F. FRICKE, J. acoust. Soc. Amer. 12/245-254 (1940)
- F 8 L. FRITSCHKE, Acustica 10/189-198 (1960)
- F 9 L. FRITSCHKE, Acustica 10/199-207 (1960)
- F10 Y. FUJII, R. B. LINDSAY, K. URUSHIHARA,
J. acoust. Soc. Amer. 35/961-966 (1963)
- G 1 F. GALTON, Nature 27/491-492 (1882/83)
- G 2 M. GREENSPAN, J. acoust. Soc. Amer. 28/644-648 (1956)
- G 3 M. GREENSPAN, J. acoust. Soc. Amer. 31/155-160 (1959)
- G 4 M. GREENSPAN, M. C. THOMPSON Jr., J. acoust. Soc. Amer.
25/92-96 (1953)
- G 5 E. GRÜNEISEN, E. MERKEL, Ann. Phys. 66/344-364 (1921)
- G 6 H. GROBE, Phys. Z. 39/333-338 (1938)
- G 7 E. GROSSMANN, Ann. Phys. 13/681-702 (1932)
- G 8 E. GROSSMANN, Phys. Z. 35/83-88 (1934)
- G 9 F. A. GUTOWSKI, J. acoust. Soc. Amer. 28/478-483 (1956)
- H 1 J. S. HALDANE, J. G. PRIESTLEY, J. Physiol.
32/225-266 (1905)
- H 2 Handbook of Chemistry and Physics
The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio
44. Ausgabe
- H 3 R. G. HARLOW, R. KITCHING, J. acoust. Soc. Amer.
36/1100-1103 (1964)
- H 4 R. G. HARLOW, M. E. NOLAN, J. acoust. Soc. Amer.
42/899-900 (1967)
- H 5 R. G. HARLOW, M. E. NOLAN, J. acoust. Soc. Amer.
43/1287-1290 (1968)
- H 6 C. M. HARRIS, J. acoust. Soc. Amer. 35/11-17 (1963)
- H 7 C. M. HARRIS, W. TEMPEST, J. acoust. Soc. Amer.
36/2416-2417 (1964)
- H 8 J. HARTMANN, J. Sci. Instr. 16/140-149 (1939)
- H 9 R. HEIM, Z. Klin. Med. 78/501-525 (1913)
- H10 M. C. HENDERSON, J. acoust. Soc. Amer. 32/1511 (1960)
- H11 M. C. HENDERSON, A. V. CLARK, P. R. LINTZ,
J. acoust. Soc. Amer. 37/457-463 (1965)
- H12 M. C. HENDERSON, J. G. DONELLY, J. acoust. Soc. Amer.
34/779-784 (1962)
- H13 M. C. HENDERSON, J. Z. KLOSE, J. acoust. Soc. Amer.
31/29-33 (1959)
- H14 M. C. HENDERSON, L. PESELNICK, J. acoust. Soc. Amer.
29/1074-1080 (1957)

- H15 M. C. HENDERSON, E. J. QUEEN, J. acoust. Soc. Amer.
34/714 (1963)
- H16 C. M. HERGET, Rev. Sci. Instr. 11/37-39 (1940)
- H17 W. D. HERSHBERGER, J. acoust. Soc. Amer. 3/263-268 (1931)
- H18 G. HERTZ, H. MENDE, Z. Phys. 114/354-367 (1939)
- H19 K. F. HERZFELD, F. O. RICE, Phys. Rev. 31/691-695 (1928)
- H20 E. HIEDEMANN, K. OSTERHAMMEL, Z. Phys. 107/273-282 (1937)
- H21 R. W. HIGGS, R. H. TORBORG, J. acoust. Soc. Amer.
42/1038-1040 (1967)
- H22 R. HOLMES, H. D. PARBROOK, W. TEMPEST,
Acustica 10/155-159 (1960)
- H23 R. HOLMES, F. A. SMITH, W. TEMPEST,
Proc. Phys. Soc. (London) Ser. A 81/311-319 (1963)
- H24 E. T. HSU, J. acoust. Soc. Amer. 17/127-131 (1945)
- H25 J. C. HUBBARD, Phys. Rev. 38/1011-1019 (1931)
- H26 J. C. HUBBARD, Phys. Rev. 41/523-535 (1932)
Errata 46/525 (1934)
- H27 J. C. HUBBARD, A. H. HODGE, Phys. Rev. 49/194 (1936)
- H28 J. C. HUBBARD, A. H. HODGE, J. Chem. Phys.
5/978-979 (1937)
- H29 J. C. HUBBARD, I. F. ZARTMAN, Rev. Sci. Instr.
10/382-386 (1939)
- I 1 A. VAN ITTERBECK, P. DE BRUYN, P. MARIENS,
Physica 6/511-518 (1939)
- I 2 A. VAN ITTERBECK, P. MARIENS, Physica 5/153-160 (1938)
- I 3 A. VAN ITTERBECK, P. MARIENS, Physica 7/125-130 (1940)
- I 4 A. VAN ITTERBECK, P. MARIENS, Physica 7/909-920 (1940)
- J 1 J. P. JOULE, Phil. Mag. (3) 30/76-87 (1847)
- K 1 W. D. KEIDEL, Nuovo Cim. (IX) 7, Suppl. 2/610-616 (1950)
- K 2 W. D. KEIDEL, Berichte über d. ges. Physiologie
162/354 (1953/4)
- K 3 W. D. KEIDEL, F. HEINZEL, Z. Biol. 106/159-166 (1954)
- K 4 H. H. KELLER, Phys. Z. 41/386-393 (1940)
- K 5 H. O. KNESER, Ann. Phys. 11/761-776 (1931)
- K 6 H. O. KNESER, Ann. Phys. 11/777-801 (1931)
Errata 12/1015-1016 (1932)
- K 7 H. O. KNESER, Ann. Phys. 16/337-347 (1933)
- K 8 H. O. KNESER, J. acoust. Soc. Amer. 5/122-126 (1933)
- K 9 H. O. KNESER, Z. techn. Phys. 16/213-219 (1935)
- K10 H. O. KNESER, Ann. Phys. 43/465-469 (1943)

- K11 H. O. KNESER, *Ergebn. exakt. Naturwissensch.* 22/121-185 (1949)
- K12 H. O. KNESER, *Schallabsorption und Dispersion in Gasen FLÜGGE, Handbuch der Physik, Bd. XI/1, S. 129-201* Springer, Berlin - Göttingen - Heidelberg 1962
- K13 H. O. KNESER, V. O. KNUDSEN, *Ann. Phys.* 21/682-696 (1934)
- K14 H. O. KNESER, H. ROESLER, *Acustica* 9/224-226 (1959)
- K15 H. O. KNESER, J. ZÜHLKE, *Z. Phys.* 77/649-652 (1932)
- K16 H. W. KNIPPING, Hoppe-Seylers *Z. Physiol. Chemie* 141/1-10 (1924)
- K17 H. KNÖTZEL, *Akust. Z.* 5/245-256 (1940)
- K18 H. und L. KNÖTZEL, *Ann. Phys.* 2/393-403 (1948)
- K19 V. O. KNUDSEN, *J. acoust. Soc. Amer.* 3/126-138 (1931)
- K20 V. O. KNUDSEN, *J. acoust. Soc. Amer.* 5/112-121 (1933)
- K21 V. O. KNUDSEN, E. F. FRICKE, *J. acoust. Soc. Amer.* 10/89-97 (1938)
- K22 V. O. KNUDSEN, E. F. FRICKE, *J. acoust. Soc. Amer.* 12/255-259 (1940)
- K23 V. O. KNUDSEN, L. OBERT, *J. acoust. Soc. Amer.* 7/249-253 (1936)
- K24 L. KÜCHLER, *Z. Phys. Chem.* 41/199-214 (1938)
- K25 W. KUHL, *Acustica* 4/82 (1954)
- K26 W. KUHL, G. R. SCHODDER, F. K. SCHRÖDER, *Acustica* 4/519-532 (1954)
- K27 M. Kulp, *Elektronenröhren und ihre Schaltungen* Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 4. Auflage 1963
- K28 H. KUTTRUFF, P. WILLE, *Acustica* 12/410-421 (1962)
- L 1 L. W. LABAW, *J. acoust. Soc. Amer.* 17/19-23 (1945)
- L 2 LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik Bd. II/2b* Springer, Berlin - Heidelberg - New York 1962
- L 3 E. LEHRER, *DRP 730 478 vom 9. 3. 1938*
- L 4 R. W. LEONARD, *Rev. Sci. Instr.* 11/389-393 (1940)
- L 5 R. W. LEONARD, *J. acoust. Soc. Amer.* 12/241-244 (1940)
- L 6 J. W. L. LEWIS, K. P. LEE, *J. acoust. Soc. Amer.* 38/813-816 (1965)
- L 7 J. W. L. LEWIS, F. D. SHIELDS, *J. acoust. Soc. Amer.* 36/1593-1594 (1964)
- L 8 F. LÖWE, *Phys. Z.* 11/1047-1051 (1910)
- L 9 R. LUCAS, P. BIQUARD, *C. R. Acad. Sci., Paris* 194/2132-2134 (1932)
- L10 K. F. LUFT, *Z. techn. Phys.* 24/97-104 (1943)

- M 1 J. J. MARKHAM, R. T. BEYER, R. B. LINDSAY,
Rev. mod. Phys. 23/353-411 (1951)
- M 2 K. MATTA, E. G. RICHARDSON, J. acoust. Soc. Amer.
23/58-61 (1951)
- M 3 J. MATTAUCH, Phys. Z. 35/567-621 (1934)
- M 4 J. MATTAUCH, Ergebn. exakt. Naturwissensch.
19/170-236 (1940)
- M 5 A. MEISSNER, Z. techn. Phys. 7/585-592 (1926)
- M 6 A. MEISSNER, Z. techn. Phys. 8/74-77 (1927)
- M 7 J. MEIXNER, Ann. Phys. 43/470-487 (1943)
- M 8 J. MEIXNER, Acustica 2/101-109 (1952)
- M 9 E. MEYER, Z. techn. Phys. 11/253-259 (1930)
- M10 E. MEYER, Nuovo Cim. (IX) 7, Suppl. 2/248-254 (1950)
- M11 E. MEYER, G. SESSLER, Z. Phys. 149/15-39 (1957)
- M12 M. MOKHTAR, E. G. RICHARDSON, Proc. Roy. Soc.
(London) Ser. A 184/117-128 (1945)
- M13 L. MOLYNEUX, J. Sci. Instr. 36/118-120 (1959)
- M14 H. MÜLLER, T. KRAEFFT, Z. Phys. 75/313-314 (1932)
- O 1 H. OBERST, Akust. Z. 2/76-92 (1937)
- O 2 H. OSTERHAMMEL, Akust. Z. 6/73-86 (1941)
- O 3 C. J. OVERBECK, H. C. KENDALL, J. acoust. Soc. Amer.
13/26-32 (1941)
- O 4 B. ÖZDOĞAN, J. acoust. Soc. Amer. 24/541-542 (1952)
- P 1 H. D. PARBROOK, W. TEMPEST, Acustica 8/345-350 (1958)
- P 2 J. G. PARKER, J. Chem. Phys. 34/1763-1772 (1961)
- P 3 J. G. PARKER, C. E. ADAMS, R. M. STAVSETH,
J. acoust. Soc. Amer. 25/263-269 (1953)
- P 4 J. R. PELLAM, J. K. GALT, J. Chem. Phys. 14/608-614 (1946)
- P 5 H. L. PENMAN, Proc. Phys. Soc. (London) Ser. B
47/543-548 (1935)
- P 6 O. PETERSEN, Phys. Z. 41/29-36 (1940)
- P 7 S. PETRALIA, Nuovo Cim. (IX) 9, Suppl. 1/1-58 (1952)
- P 8 D. PFEIFFER, Dissertation, Erlangen 1963
- P 9 A. H. PFUND, Science 90/326-327 (1939)
- P10 W. H. PIELEMEIER, Phys. Rev. 34/1184-1203 (1929)
- P11 W. H. PIELEMEIER, Phys. Rev. 41/833-837 (1932)
- P12 W. H. PIELEMEIER, J. acoust. Soc. Amer. 15/22-26 (1943)
- P13 W. H. PIELEMEIER, W. H. BYERS, J. acoust. Soc. Amer.
15/17-21 (1943)
- P14 W. H. PIELEMEIER, H. L. SAXTON, D. TELFAIR,
J. Chem. Phys. 8/106-115 (1940)

- P15 W. H. PIELEMEIER, D. TELFAIR, Phys. Rev. 55/1127 (1939)
- P16 G. W. PIERCE, Proc. Amer. Acad. Arts Sci.
60/271-302 (1925)
- Q 1 T. H. QUIGLEY, Phys. Rev. 67/298-303 (1945)
- R 1 W. RAILSTON, J. acoust. Soc. Amer. 11/107-112 (1939)
- R 2 W. RAILSTON, E. G. RICHARDSON, Proc. Phys. Soc. (London)
Ser. B 47/533-542 (1935)
- R 3 H. REIN, Naunyn-Schmiedebergs Arch. 167/96-99 (1932)
- R 4 H. REIN, Naunyn-Schmiedebergs Arch. 171/363-402 (1933)
- R 5 W. T. RICHARDS, J. A. REID, J. Chem. Phys.
2/193-205 (1934)
- R 6 E. G. RICHARDSON, Rev. Mod. Phys. 27/15-25 (1955)
- R 7 H. H. ROGERS, Phys. Rev. 45/208-211 (1934)
- S 1 K. SCHÄFER, Z. Phys. Chem. (B) 46/212-228 (1940)
- S 2 N. SCHMIDTMÜLLER, Akust. Z. 3/115-129 (1938)
- S 3 A. SCHOCH, K. FEHER, Acustica 2/189-204 (1952)
- S 4 G. R. SCHODDER, F. WIEKHORST, Acustica 7/38-45 (1957)
- S 5 J. SCHREINER, Acustica 9/144-150 (1959)
- S 6 H. SELL, Z. techn. Phys. 18/3-10 (1937)
- S 7 G. SESSLER, Acustica 8/395-397 (1958)
- S 8 D. SETTE, Nuovo Cim. (IX) 7/55-63 (1950)
- S 9 D. SETTE, J. Chem. Phys. 18/1592-1594 (1950)
- S10 D. SETTE, A. BUSALA, J. C. HUBBARD,
J. Chem. Phys. 23/787-793 (1955)
- S11 D. SETTE, J. C. HUBBARD, J. acoust. Soc. Amer.
25/994-997 (1953)
- S12 F. D. SHIELDS, J. acoust. Soc. Amer. 29/450-454 (1957)
- S13 F. D. SHIELDS, J. acoust. Soc. Amer. 32/180-185 (1960)
- S14 F. D. SHIELDS, R. T. LAGEMANN, J. acoust. Soc. Amer.
29/470-475 (1957)
- S15 L. J. SIVIAN, J. acoust. Soc. Amer. 19/914-916 (1947)
- S16 H. J. MC SKININ, J. acoust. Soc. Amer. 33/12-16 (1961)
- S17 H. J. MC SKININ, P. ANDREATCH, J. acoust. Soc. Amer.
34/715 (1962)
- S18 R. W. STACY, J. A. HUNTER, F. A. HITCHCOCK,
Federat. Proc. 7/120 (1948)
- S19 J. L. STEWART, E. S. STEWART, J. acoust. Soc. Amer.
24/22-26 (1952)
- S20 F. D. STOTT, Rev. Sci. Instr. 28/914-915 (1957)
- S21 H. STRAUBEL, Phys. Z. 32/379-381 (1931)
- S22 H. STRAUBEL, Z. Hochfrequenztechnik 38/14-27 (1931)
- T 1 E. P. TAWIL, C. R. Acad. Sci., Paris 191/92-95 (1930)
Errata 191/168 (1930)

- T 2 E. P. TAWIL, C. R. Acad. Sci., Paris 191/998-1000 (1930)
- T 3 W. TEMPEST, H. D. PARBROOK, Acustica 7/354-362 (1957)
- T 4 W. J. THALER, J. acoust. Soc. Amer. 24/15-18 (1952)
- T 5 M. THIESEN, Ann. Phys. 24/401-438 (1907)
- T 6 M. THIESEN, Ann. Phys. 25/506-520 (1908)
- T 7 J. J. THOMSON, Rays of Positive Electricity and their
Application to Chemical Analyses
Monographs on Physics, London 1913
- T 8 A. TÖPLER, Pogg. Ann. Phys. 127/556-580 (1866)
- T 9 A. TÖPLER, Pogg. Ann. Phys. 131/33-55 (1867)
- T10 A. TÖPLER, Pogg. Ann. Phys. 131/180-215 (1867)
- T11 D. M. TOWLE, R. B. LINDSAY, J. acoust. Soc. Amer.
27/530-553 (1955)
- V 1 VALVO-Handbuch 1963/64 Rundfunk- und Fernseh-Röhren
- V 2 B. VONNEGUT, J. acoust. Soc. Amer. 26/18-20 (1953)
- W 1 M. H. WALLMANN, Ann. Phys. 21/671-681 (1934)
- W 2 G. W. WARNER, J. acoust. Soc. Amer. 9/30 (1937)
- W 3 B. WIDOM, S. H. BAUER, J. Chem. Phys. 21/1670-1685 (1953)
- W 4 H. M. WIGHT, J. acoust. Soc. Amer. 28/459-461 (1956)
- W 5 A. O. WILLIAMS Jr., J. acoust. Soc. Amer.
17/219-227 (1945)
- W 6 A. O. WILLIAMS Jr., J. acoust. Soc. Amer.
19/156-161 (1947)
- W 7 A. O. WILLIAMS Jr., L. A. LABAW, J. acoust. Soc. Amer.
16/231-236 (1945)
- W 8 J. E. WILSON, Rev. Sci. Instr. 25/927-928 (1954)
- W 9 T. G. WINTER, G. L. HILL, J. acoust. Soc. Amer.
42/848-858 (1967)
- Y 1 K. YAMADA, Y. FUJII, J. acoust. Soc. Amer.
39/250-254 (1966)
- Z 1 I. F. ZARTMAN, J. acoust. Soc. Amer. 21/171-174 (1949)
- Z 2 A. J. ZMUDA, J. acoust. Soc. Amer. 23/472-477 (1951)

Lebenslauf

Am 27. 3. 1942 wurde ich, Peter Klaus Hindenberg, in Nürnberg als Sohn des Oberregierungsrates Walter Hindenberg und seiner Ehefrau Johanna, geb. Widemann, geboren.

Im September 1948 wurde ich in Mittelberg bei Coburg eingeschult und beendete meine Volksschulzeit in Schweinfurt.

Ab Herbst 1952 besuchte ich die Oberrealschule in Schweinfurt. 1954 wurde ich nach Nürnberg, 1957 nach Bonn und 1959 erneut nach Nürnberg umgeschult. Hier erhielt ich am 19. 7. 1961 das Zeugnis der Reife der Martin-Behaim-Oberrealschule.

Vom Wintersemester 1961/62 an studierte ich Medizin, und zwar zunächst fünf Semester bis zum Physikum in Erlangen, dann zwei Semester in Freiburg i. Br. und anschließend wieder in Erlangen. Am 25. 7. 1967 bestand ich die ärztliche Prüfung in Erlangen.

Meine Medizinalassistentenzeit begann ich am 15. 10. 1967 am I. Physiologischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg. Während dieser Zeit konnte ich auch praktisch an meiner Dissertation arbeiten und zwei Semester lang Psychologie hören. Daran schlossen sich vierzehn Monate klinischer Tätigkeit am Stadtkrankenhaus Hof und der Städtischen Frauenklinik Nürnberg an. Am 3. 12. 1969 erhielt ich meine Bestallung als Arzt.

Zur Zeit bin ich zur klinischen Weiterbildung an der chirurgischen Klinik des Stadtkrankenhauses Hof tätig.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hegl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
